



# **ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL**

**Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas**

**Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales**

**“APLICACIÓN DE TÉCNICAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN (TAOs)  
COMBINADAS CON BIOFILTROS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS  
RESIDUALES DE LA INDUSTRIA GRÁFICA”**

## **TESIS DE GRADO**

Previa la obtención del título de

**INGENIERO QUIMICO**

Presentada por

**VANESSA ELIZABETH LANDIVAR ANDRADE**

**ENRIQUE DAVID MARIN RIVAS**

**GUAYAQUIL – ECUADOR**

**AÑO**

**2014**

# Agradecimiento

Agradecemos a Dios por permitirnos cumplir esta meta y brindarles un momento de satisfacción a nuestros padres. A la empresa que nos permitió el acceso a su planta de producción, al Ph. D. Francisco Torres Andrade por su constante guía en el desarrollo del presente trabajo de grado, al Centro de Estudios del Medio Ambiente - CEMA de la Escuela Superior Politécnica del Litoral y al Centro Instrumental Fisicoquímico para el Desarrollo de Investigación Aplicada - CIDIA de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria por facilitar el uso de sus laboratorios e instalaciones.

# Dedicatoria

A Dios, nuestro Creador, por haberme dado la valentía y fortaleza necesaria cada día para no desmayar y finalizar esta etapa estudiantil.

A mi amado y respetado abuelo, el Sr. José Andrade Muñoz (+), por creer en mí e impulsarme a estudiar en esta prestigiosa institución, por brindarme su apoyo incondicional y sus sabios consejos y por enseñarme que el que persevera con humildad y responsabilidad alcanza con bienestar.

A mis padres el Sr. Juan Landívar y la Sra. Mercy Andrade, mi abuela la Sra. Leda Pintado y mis hermanos José Enrique y Juan Daniel por motivarme siempre a que cumpla con todos mis ideales.

Al Centro de Estudios del Medio Ambiente CEMA-ESPOL y quienes lo conforman, por abrirme sus puertas y permitirme ser un colaborador más de este importante centro ambiental.

Vanessa

# Dedicatoria

Todos conocemos que nada que valga la pena obtener, tiene un camino fácil. Ahora al terminar este trabajo final de grado, reconozco que el apoyo inmensurable de la familia ha sido un pilar fundamental para alcanzar esta meta.

Sin medir esfuerzos, tiempo ni dinero, mi mami Sra. Ahida Rivas Segovia ha sido la persona que más ha compartido conmigo el sueño de ser ingeniero. Ella ha sido desde el inicio de mi vida la que ha velado por mi bienestar.

Gracias a mi querido papá el Sr. Eduardo Marín Vergara quien con su testimonio de fe ha fortalecido mi vida, brindándome el apoyo espiritual que necesito.

Mis amigos del Centro de Estudios de Medio Ambiente quienes han sido testigos de mi crecimiento profesional: Francisco, Alejandro, María, Celia, Vanessa, Diana, Nadia, Laila, Kevin Palma,

Kevin Suárez, Paul, Astrid, Rafael y Ludy. Tenerlos como amigos es un privilegio inestimable.

Finalmente, dedico este trabajo de investigación a los profesores de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria y la Escuela Superior Politécnica del Litoral por creer en sus estudiantes y ayudar a expandir sus conocimientos.

Enrique

# TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

M. Sc. Oswaldo Valle

Decano de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

Ph. D. Francisco Torres A.

Director de Tesis

Ph. D. Alejandro Ortega

Vocal Principal

# **DECLARACION EXPRESA**

La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la Escuela Superior Politécnica del Litoral.

Vanessa Landívar Andrade

Enrique Marín Rivas

# RESUMEN

El presente trabajo de graduación tuvo como objetivo principal el estudio y desarrollo de un sistema de tratamiento de las aguas residuales a una empresa de producción gráfica mediante la aplicación de Técnicas Avanzadas de Oxidación – Fenton, foto-Fenton, termo-Fenton y su combinación con biofiltros de lecho vegetal, cuya finalidad consistió en reducir la carga orgánica de contaminantes que se encuentran en estos efluentes.

Este proyecto se estructura en tres partes principales, la primera encerró todo lo referente a la identificación de las instalaciones y procesos que forman parte de la industria que fue considerada para este estudio. De igual forma, se realizó la correspondiente caracterización del efluente mediante la determinación de los principales parámetros fisicoquímicos más representativos como: Potencial de Hidrógeno (pH), Carbón Orgánico Total (COT), Demanda



Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>) y Sólidos Suspendidos Totales (SST).

La segunda parte encerró todo lo referente a la aplicación de las Técnicas Avanzadas de Oxidación – TAOs, en ésta se aplicó inicialmente el proceso Fenton al efluente cuyo pH fue regulado previamente a 3 lográndose con esto eliminar una considerable cantidad de sólidos suspendidos totales (SST) que tienden a originar problemas en el tratamiento posterior. Se optimizó los reactivos de Fenton - se determinó que las concentraciones molares óptimas de los reactivos sulfato de aluminio (FeSO<sub>4</sub>) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) son 3 mM y 200 mM respectivamente. Una vez encontradas las dosis óptimas de los reactivos, se procedió a determinar la incidencia de variables físicas tales como la temperatura y la luz ultravioleta en la eficiencia del proceso Fenton, posterior a esto se registraron los resultados y se compararon entre sí para verificar el proceso más eficiente. De igual forma y como último sistema de tratamiento se evaluó la factibilidad de la aplicación de biofiltros con lecho vegetal de palma y balsa previamente caracterizados y acondicionados con microorganismos con los que se realizó varias pruebas haciendo uso de éstos de forma posterior a la aplicación del proceso Fenton, donde además se pudo determinar tras varias pruebas que al poner en marcha este sistema combinado, las dosis óptimas de reactivos FeSO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> antes

mencionadas pueden reducirse a la mitad logrando disminuir el coste final del sistema de tratamiento propuesto en cuanto a compra de reactivos se refiere. Los resultados obtenidos mostraron en lo que respecta al proceso termo-Fenton que una temperatura entre 40-60°C fue suficiente para elevar los porcentajes de mineralización de la materia orgánica de 37 al 66%, para el proceso foto-Fenton la incidencia de la luz ultravioleta – UV no generó diferencias significativas en cuanto a eficiencia depende, mientras que al aplicar el sistema Fenton+Biofiltro se obtuvieron porcentajes de remoción de materia orgánica de entre el 80 – 90% siendo éste el sistema más eficiente y con cuyos resultados se cumplió con lo descrito en la hipótesis propuesta, habiéndose determinado al mismo tiempo mediante un análisis estadístico que no existe diferencia significativa en la remoción de carga orgánica si se emplea como lecho vegetal balsa o palma.

Como última y tercera parte de este proyecto, se realizó el diseño preliminar de una planta de tratamiento de aguas residuales donde se aplicó el proceso de tratamiento más eficiente Fenton+Biofiltro. Mediante un análisis de costos, se determinó el valor a invertir por la empresa para tratar 1 m<sup>3</sup> de efluente. Este sistema evidencia un mayor valor de tratamiento con respecto al actual, aunque tiene la ventaja que evitará la generación considerable de lodos contaminados con aluminio producto de la aplicación del tratamiento convencional, que encarece el costo final debido a que la disposición de éstos debe de ser

ambientalmente adecuada. Como otra ventaja, el tratamiento propuesto garantiza que los parámetros fisicoquímicos representativos como:  $\text{DBO}_5$ , DQO y Color se encuentren por debajo del límite máximo permisible establecido en la normativa ambiental vigente.

# INDICE

|                   |       |
|-------------------|-------|
| RESUMEN           | II    |
| INDICE GENERAL    | VII   |
| ABREVIATURAS      | XII   |
| SIMBOLOGÍA        | XIII  |
| INDICE DE TABLAS  | XIV   |
| INDICE DE FIGURAS | XVII  |
| INTRODUCCIÓN      | XXIII |

# INDICE GENERAL

## CAPÍTULO 1

|        |                            |    |
|--------|----------------------------|----|
| 1.     | DESCRIPCIÓN GENERAL        | 1  |
| 1.1.   | Antecedentes               | 1  |
| 1.2.   | Planteamiento del problema | 5  |
| 1.3.   | Objetivos                  | 6  |
| 1.3.1. | Objetivo General           | 6  |
| 1.3.2. | Objetivos Específicos      | 6  |
| 1.4.   | Justificación              | 7  |
| 1.5.   | Hipótesis                  | 15 |
| 1.6.   | Metodología de trabajo     | 15 |

## CAPÍTULO 2

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 2.     | BASES TEÓRICAS  | 24 |
| 2.1.   | Historia de la Industria Gráfica en Ecuador                   | 24 |
| 2.2.   | El sector de la industria gráfica en el Ecuador               | 28 |
| 2.3.   | Proceso productivo de la industria gráfica                    | 33 |
| 2.3.1. | Proceso operativo de la industria gráfica cartonera estudiada | 33 |

|          |   |    |
|----------|---|----|
| 2.3.1.1. | Descripción de materias primas  | 34 |
| 2.4.     | Procesos Convencionales para el tratamiento de efluentes                            | 52 |
| 2.4.1.   | Coagulación - floculación   | 53 |
| 2.4.2.   | Adsorción   | 56 |
| 2.4.2.1. | Balsa   | 58 |
| 2.4.2.2. | Palma o palmera canaria   | 63 |
| 2.4.2.3. | Palma Ecuatoriana   | 67 |
| 2.4.2.4. | Tinta Azoicas   | 70 |
| 2.4.3.   | Filtros Biológicos de lecho vegetal   | 74 |
| 2.5.     | Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAOs)  | 75 |
| 2.5.1.   | Proceso Fenton  | 80 |
| 2.5.2.   | Proceso Foto Fenton   | 85 |
| 2.5.3.   | Parámetros que influyen en los procesos avanzados de oxidación Fenton y Foto Fenton | 87 |
| 2.6.     | Combinación de las técnicas avanzadas de oxidación con biofiltros de lecho vegetal. | 89 |

### **CAPÍTULO 3.**

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 3.     | METODOLOGIA EXPERIMENTAL                          | 93  |
| 3.1.   | Metodología de análisis fisicoquímicos            | 93  |
| 3.1.1. | Carbón Orgánico Total (COT)                       | 94  |
| 3.1.2. | Demanda Química de Oxígeno (DQO)                  | 97  |
| 3.1.3. | Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> ) | 99  |
| 3.1.4. | Sólidos Suspendidos Totales (SST)                 | 101 |

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| 3.1.5.   | Sólidos Sedimentables                                      | 102 |
| 3.1.6.   | Color  | 103 |
| 3.2.     | Técnica Experimental                                       | 105 |
| 3.2.1.   | Preparación del efluente y toma de muestras                | 108 |
| 3.2.2.   | Proceso de Fenton  | 111 |
| 3.2.3.   | Proceso de foto-Fenton                                     | 114 |
| 3.2.4.   | Caracterización de la balsa ecuatoriana y la palma canaria | 115 |
| 3.2.4.1. | Pre-selección de la Palma Canaria                          | 115 |
| 3.2.4.2. | Estudio de adsorción                                       | 115 |
| 3.2.4.3. | Estudio de degradación biológica combinado con adsorción   | 118 |
| 3.2.5.   | Biofiltros   | 119 |

#### **CAPITULO 4**

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 4.     | DESARROLLO EXPERIMENTAL Y ANALISIS DE RESULTADOS              | 121 |
| 4.1.   | Determinación de propiedades fisicoquímicas del agua residual | 121 |
| 4.2.   | Efecto del pH sobre el efluente                               | 123 |
| 4.3.   | Proceso de Fenton   | 128 |
| 4.3.1. | Efecto de la concentración de $H_2O_2$                        | 128 |
| 4.3.2. | Efecto de la concentración del $FeSO_4$                       | 137 |
| 4.3.3. | Efecto de la temperatura en las reacciones de Fenton          | 144 |
| 4.4.   | Proceso de foto-Fenton  | 149 |
| 4.5.   | Comparación de los tratamientos de oxidación                  | 154 |

|                   |  |     |
|-------------------|--|-----|
| 4.6.              | Tratamiento con biofiltros de lecho vegetal                                | 158 |
| 4.7.              | Caracterización de la balsa ecuatoriana y la palma canaria                 | 164 |
| 4.7.1.            | Tiempo de contacto y mecanismo de adsorción                                | 167 |
| 4.7.2.            | Efecto de la dosis del adsorbente  | 171 |
| 4.7.3.            | Degradación biológica: medio aerobio y anaerobio                           | 173 |
| 4.7.4.            | Combinación de los procesos de adsorción y degradación biológica anaerobia | 175 |
| 4.8.              | Análisis estadístico: prueba t de student                                  | 179 |
| <b>CAPÍTULO 5</b> |  |     |
| 5.                | DISEÑO PRELIMINAR DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES          | 182 |
| 5.1.              | Tanque Ecuadorador   | 183 |
| 5.2.              | Determinación de tiempos de residencia                                     | 187 |
| 5.3.              | Reactor de mezcla rápida con zona de sedimentación para acidificación      | 191 |
| 5.4.              | Reactor de mezcla rápida con zona de sedimentación para reacción Fenton    | 199 |
| 5.5.              | Tanque de recepción de lodos   | 204 |
| 5.6.              | Análisis de coste económico  | 206 |
| <b>CAPÍTULO 6</b> |  |     |
| 6.                | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES   |     |
| 6.1.              | Conclusiones   | 211 |
| 6.2.              | Recomendaciones  | 215 |



**ANEXOS**

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

# ABREVIATURAS

|                  |  |
|------------------|--|
| TULSMA           | Texto Unificado de Legislación Ambiental del Ministerio del Ambiente |
| PAC              | Policloruro de aluminio  |
| MSDS             | Hojas de seguridad de materiales (Material Safety Data Sheet)        |
| WEF              | Federación Ambiental del Agua (Water Environmental Federation)       |
| TAOs             | Técnicas Avanzadas de Oxidación                                      |
| UV               | Ultravioleta   |
| CIIU             | Código de Clasificación Industrial Internacional Uniforme            |
| INEC             | Instituto Nacional de Estadísticas y Censos                          |
| DAP              | Diámetro a la altura del pecho                                       |
| OH·              | Radical Hidroxilo  |
| DQO              | Demanda Química de Oxígeno   |
| DBO <sub>5</sub> | Demanda Bioquímica de Oxígeno  |
| COT              | Carbón Orgánico Total  |
| pH               | Potencial del Hidrógeno  |
| IC               | Carbón Inorgánico (Inorganic Carbon)                                 |
| SST              | Sólidos suspendidos totales  |
| AOS              | Estado de Oxidación Promedio (Average Oxidation State)               |
| ESPOL            | Escuela Superior Politécnica del Litoral                             |
| PET              | Polietilentereftalato  |
| Remoc.           | Remoción   |

# SIMBOLOGÍA

|                               |                       |
|-------------------------------|-----------------------|
| °C                            | Grados Centígrados    |
| mg/l                          | miligramos por litro  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Peróxido de Hidrógeno |
| FeSO <sub>4</sub>             | Sulfato de Hierro II  |
| %                             | Porcentaje            |
| λ                             | Longitud de onda      |
| nm                            | Nanómetro             |
| Tn                            | Tonelada              |
| m                             | Metro                 |
| SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | Ión sulfato           |
| Na <sup>+</sup>               | Ión sodio             |
| NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | Ión amonio            |
| SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | Ión sulfito           |
| Cl <sup>-</sup>               | Ión cloruro           |
| Fe(OH) <sub>3</sub>           | Hidróxido férrico     |
| HO <sub>2</sub>               | Radical hidroperoxilo |
| CO <sub>2</sub>               | Dióxido de carbono    |

# INDICE DE TABLAS

|                   |  |    |
|-------------------|--|----|
| <b>Tabla I</b>    | Límites de descarga al sistema de alcantarillado público                                     | 12 |
| <b>Tabla II</b>   | Clasificación de los tipos de papeles que conforman la plancha de cartón corrugado           | 38 |
| <b>Tabla III</b>  | Listado de productos químicos utilizados   | 39 |
| <b>Tabla IV</b>   | Consumo diario de agua   | 41 |
| <b>Tabla V</b>    | Tintes azoicos utilizados para la caracterización del sustrato vegetal                       | 72 |
| <b>Tabla VI</b>   | Ventajas y desventajas de las TAOs   | 76 |
| <b>Tabla VII</b>  | Clasificación de las TAOs utilizadas en tratamiento de aguas residuales                      | 79 |
| <b>Tabla VIII</b> | Compuestos orgánicos susceptibles de oxidación mediante las reacciones de Fenton             | 83 |
| <b>Tabla IX</b>   | Métodos analíticos estándares empleados en la medición de los parámetros de calidad del agua | 94 |

residual.

|                    |   |     |
|--------------------|---|-----|
| <b>Tabla X</b>     | Experimentos a desarrollar empleando TAOs   | 106 |
| <b>Tabla XI</b>    | Experimentos a desarrollar empleando TAOs combinadas con biofiltros de lecho vegetal  | 107 |
| <b>Tabla XII</b>   | Relaciones $[H_2O_2] / [COT]_o$ y $[H_2O_2]/[COT]_o$ para determinación de la dosis óptima de $H_2O_2$  | 112 |
| <b>Tabla XIII</b>  | Relaciones $[FeSO_4]/[COT]_{INICIAL}$ para la determinación de la dosis óptima de $FeSO_4$ empleando 200 mM $H_2O_2$ .                          | 113 |
| <b>Tabla XIV</b>   | Propiedades fisicoquímicas del efluente original  | 122 |
| <b>Tabla XV</b>    | Resultados de COT y DQO luego de aplicar el proceso de Fenton y el tratamiento biológico con balsa y palma.                                     | 160 |
| <b>Tabla XVI</b>   | Resultados de COT y DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 50 mM $H_2O_2$ Y 1,5 mM $FeSO_4$ y posterior tratamiento con biofiltro de balsa. | 163 |
| <b>Tabla XVII</b>  | Longitud de onda máxima de los Tintes Azoicos estudiados  | 164 |
| <b>Tabla XVIII</b> | Carbón orgánico total luego de tratamiento Fenton y Biofiltros  | 180 |
| <b>Tabla XIX</b>   | Resultados del análisis de T de Student   | 181 |

|                  |  |     |
|------------------|--|-----|
| <b>Tabla XX</b>  | Resultados de la ponderación del volumen a ingresar al sistema de tratamiento para la determinación del número de lotes por día a trabajar | 190 |
| <b>Tabla XXI</b> | Gastos de operación por tratamiento aplicado   | 209 |

# INDICE DE FIGURAS

|                     |  |    |
|---------------------|--|----|
| <b>Figura 1.1</b>   | Proceso de Caracterización del sustrato vegetal, Palma o Balsa                 | 20 |
| <b>Figura 1.2</b>   | Resumen de Metodología aplicada en el proyecto Tesis de Graduación             | 23 |
| <b>Figura 2.1</b>   | Distribución de empresas del sector gráfico en el Ecuador, año 2007            | 29 |
| <b>Figura 2.2</b>   | Estructura simplificada de la cadena de papel                                  | 33 |
| <b>Figura 2.3</b>   | Bobinas de papel kraft y Liner a ser alimentadas en la máquina corrugadora     | 46 |
| <b>Figura 2.4</b>   | Formación de láminas de cartón corrugado                                       | 48 |
| <b>Figura 2.5.</b>  | Láminas de cartón corrugado listas para ser impresas                           | 49 |
| <b>Figura 2.6.</b>  | Proceso de impresión, ranura y troquelado de láminas de cartón corrugado       | 51 |
| <b>Figura 2.7.</b>  | Árbol y tronco de balsa, <i>Ochroma Pyramidale</i>                             | 63 |
| <b>Figura 2.8.</b>  | Palma Canaria. <i>Phoenix Canariensis</i>                                      | 67 |
| <b>Figura 2.9.</b>  | Palma Ecuatoriana, <i>Parajubaea Cocoides</i>                                  | 70 |
| <b>Figura 2.10.</b> | Valores de la relación $DBO_5/DQO$ y aplicación de los diferentes tratamientos | 91 |
| <b>Figura 2.11.</b> | Rango de aplicación de TAO'S (Fenton/Foto                                      | 92 |

|                    |   |     |
|--------------------|---|-----|
|                    | Fenton) y tratamientos biológicos   |     |
| <b>Figura 3.1.</b> | Analizador Shimadzu TOC-V <sub>CSN</sub>  | 95  |
| <b>Figura 3.2.</b> | Digestor Hach 45600   | 99  |
| <b>Figura 3.3.</b> | Medidor de oxígeno disuelto para análisis de DBO <sub>5</sub>   | 101 |
| <b>Figura 3.4.</b> | Conos IMHOFF para medición de sólidos sedimentables   | 103 |
| <b>Figura 3.5.</b> | Espectrofotómetro HACH DR 2800  | 104 |
| <b>Figura 3.6.</b> | Espectrofotómetro Thermo Spectronic Helios Gamma  | 105 |
| <b>Figura 3.7.</b> | Sistema de filtración al vacío para remoción de sólidos sedimentables del efluente A PH 3   | 109 |
| <b>Figura 3.8.</b> | Sistema con lámparas UV ( $\lambda=254$ NM) empleadas en el proceso de FOTO-FENTON  | 114 |
| <b>Figura 4.1.</b> | Variación del COT en el efluente a diferentes pH  | 124 |
| <b>Figura 4.2.</b> | Aspecto de las muestras después de ajustar el pH  | 125 |
| <b>Figura 4.3.</b> | Muestra cruda (Izquierda) y muestra A pH 3 luego de 30 minutos de acidificación (derecha)   | 127 |
| <b>Figura 4.4.</b> | Filtración al vacío del efluente con pH ajustado a 3 (izquierda) y muestra filtrada (derecha)   | 127 |
| <b>Figura 4.5</b>  | 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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , manteniendo una dosis de 3 mM FeSO <sub>4</sub> ; PH 3, T=25°C       | 130 |
| <b>Figura 4.6</b>  | Variación del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual luego de 3 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 Y 250 Mm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> manteniendo una dosis de 3 mM Feso <sub>4</sub> ; pH | 131 |



|                      |  |     |
|----------------------|--|-----|
|                      | 3, T=25°C  |     |
| <b>Figura 4.7</b>    | Aspecto de las muestras luego de 20 minutos de reacción aplicando 200 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 3 mM FeSO <sub>4</sub> , y 250 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 3 mM FeSO <sub>4</sub>  | 133 |
| <b>Figura 4.7.A.</b> | Cono IMHOFF para determinación de lodos generados luego de neutralización en el proceso de Fenton  | 134 |
| <b>Figura 4.8</b>    | Variación del índice de biodegradabilidad luego de 3 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 Y 250 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , manteniendo una dosis de 3 mM FeSO <sub>4</sub> ; PH 3, T=25°C                                     | 135 |
| <b>Figura 4.9.</b>   | Variación del AOS luego de 3 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 Y 250 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> manteniendo una dosis de 3 mM FESO <sub>4</sub> ; pH 3, T=25°C   | 137 |
| <b>Figura 4.10</b>   | 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 FeSO <sub>4</sub> manteniendo una dosis de 200 mM de 200 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; pH 3, T=25°C.                            | 138 |
| <b>Figura 4.11</b>   | Aspecto de las muestras luego de 5 minutos de reacción aplicando 200 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Y 3 mM FeSO <sub>4</sub> (Izquierda) y aplicando 200 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 0.6 mM FeSO <sub>4</sub> (Derecha); pH 3, T=25°C | 141 |
| <b>Figura 4.12.</b>  | Variación del AOS luego de 2 y 24 horas de reacción aplicando 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3 Y 6 mM FeSO <sub>4</sub> manteniendo una dosis de 200 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; pH 3, T=25°C.   | 142 |

|                     |   |     |
|---------------------|---|-----|
| <b>Figura 4.13</b>  | Variación del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual luego de 2 y 24 horas de reacción aplicando 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3 Y 6 mM FeSO <sub>4</sub> manteniendo una dosis de 200 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; PH 3, T=25°C. | 143 |
| <b>Figura 4.14</b>  | Variación del A) COT durante las reacciones de Fenton y la B) DQO a las 2 horas, aplicando 200 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 3 mM FeSO <sub>4</sub> ; pH 3, T=25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C Y 70°C.                       | 146 |
| <b>Figura 4.15</b>  | 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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 3 mM FeSO <sub>4</sub> ; pH 3.                       | 151 |
| <b>Figura 4.16</b>  | Aspectos de muestras decantadas a pH 3, y posteriormente tratadas con los tratamientos de Fenton y foto-Fenton aplicando 200 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 3 mM FeSO <sub>4</sub>  | 154 |
| <b>Figura 4.17.</b> | Comparación del porcentaje de reducción de A) COT y B) DQO y con los tratamientos de oxidación aplicados.   | 156 |
| <b>Figura 4.18</b>  | Comparación de la evolución de la DBO <sub>5</sub> /DQO después de los tratamiento de oxidación aplicados   | 157 |
| <b>Figura 4.19.</b> | Comparación del porcentaje de remoción del color con los tratamientos de oxidación aplicados a las aguas residuales de las diferentes industrias.   | 158 |

|                     |   |     |
|---------------------|---|-----|
| <b>Figura 4.20.</b> | Variación del COT, la DQO y la DBO <sub>5</sub> luego del tratamiento de FENTON con 100 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 1.5 mM FeSO <sub>4</sub> y el tratamiento con biofiltro de palmera; T=25°C.        | 161 |
| <b>Figura 4.21.</b> | Variación del COT, la DQO y la DBO <sub>5</sub> luego del tratamiento de Fenton con 100 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 1.5 mM FeSO <sub>4</sub> y el tratamiento con biofiltro de balsa; T=25°C.          | 162 |
| <b>Figura 4.22</b>  | Comparación de la capacidad de adsorción de la palma canaria en diferentes condiciones de lavado y la balsa ecuatoriana. Tiempo de contacto de 2 horas. Masa = 0.10g; [violeta ácido] = 50 ppm; pH 7; T=25°C. | 166 |
| <b>Figura 4.23.</b> | Cinética de remoción de color por adsorción de tintes en palma  | 167 |
| <b>Figura 4.24.</b> | Cinética de remoción de color por adsorción de tintes en balsa  | 168 |
| <b>Figura 4.25.</b> | Descripción gráfica de la quimisorción ocurrida entre un tinte catiónico y la celulosa  | 170 |
| <b>Figura 4.26.</b> | Descripción gráfica de la fisorción ocurrida entre un tinte aniónico la celulosa.   | 171 |
| <b>Figura 4.27.</b> | Remoción de color de tintas azoicas por adsorción en palma canaria  | 172 |
| <b>Figura 4.28.</b> | Remoción de color de tintas azoicas por adsorción en balsa ecuatoriana  | 173 |
| <b>Figura 4.29.</b> | Degradación de tintas azoicas por bacterias en medio aerobio y anaerobio  | 175 |

|                     |   |     |
|---------------------|---|-----|
| <b>Figura 4.30.</b> | Remoción de tintas azoicas por adsorción en palma en medio biológico aerobio y anaerobio                            | 176 |
| <b>Figura 4.31.</b> | Cinética de degradación del naranja de metilo empleando palma, balsa y ningún sustrato en medio biológico anaerobio | 177 |
| <b>Figura 4.32.</b> | Cinética de degradación del violeta ácido empleando palma, balsa y ningún sustrato en medio biológico anaerobio     | 178 |
| <b>Figura 4.33.</b> | Cinética de degradación del azul básico empleando palma, balsa y ningún sustrato en medio biológico anaerobio       | 179 |
| <b>Figura 5.1.</b>  | Esquema del tanque homogeneizador   | 184 |
| <b>Figura 5.2.</b>  | Ubicación del soplador en el tanque ecualizador   | 185 |
| <b>Figura 5.3.</b>  | Esquema del reactor de mezcla rápida con zona de sedimentación  | 192 |
| <b>Figura 5.4.</b>  | Esquema de hélice del agitador mecánico del reactor #1  | 195 |
| <b>Figura 5.5.</b>  | Esquema de la zona de sedimentación del reactor #1  | 198 |
| <b>Figura 5.6.</b>  | Esquema de la zona de sedimentación del reactor #2  | 203 |

# INTRODUCCIÓN

La problemática originada por la contaminación del medio ambiente a causa de desechos líquidos industriales, es un tema que en la actualidad es conocido por la mayoría de empresas, pero sólo una minoría de éstas decide buscar alternativas y tomar acciones específicas para lograr en lo posible, que sus residuos líquidos generen el menor impacto negativo sobre su área de influencia directa e indirecta.

El presente proyecto de tesis se enfoca en los procesos que se llevan a cabo en una industria gráfica y sus descargas líquidas también llamados efluentes, cuya composición varía de acuerdo al proceso donde estos se generan y los materiales empleados en ellos, sean estos: adhesivos, barnices, tintas, goma, disolventes, entre otros. La presencia de componentes químicos difícilmente biodegradables en la mayoría de los elementos empleados en el proceso de producción y la elevada cantidad de pigmentos solubles contenidos, plantean la imposibilidad de la descarga de estas aguas al alcantarillado, lo que hace

necesario un tratamiento previo, que reduzca el porcentaje de polución que el vertido de éstas aguas puedan ocasionar.

Considerando lo expuesto en el párrafo anterior, este proyecto de tesis apunta a determinar la eficiencia de remoción de carga orgánica en aguas residuales provenientes de una industria gráfica al aplicar las técnicas avanzadas de oxidación (TAOs): Fenton, foto-Fenton, termo-Fenton; con las que se realizaron variados experimentos en busca de reducir los niveles de COT, DQO y DBO<sub>5</sub>. Una vez encontrada la técnica más eficiente se procede a combinar la misma con biofiltros, de forma posterior a la aplicación de la TAO seleccionada, para de esta forma validar la hipótesis planteada en este proyecto de graduación y a su vez verificar que los parámetros fisicoquímicos estudiados se encuentren por debajo o en el límite de los valores máximos permisibles establecidos en el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), documento que forma parte de la normativa ambiental vigente, con la que cuenta la legislación ecuatoriana.

Empleando el método o combinación de métodos que presenten la mayor eficiencia en remoción de las concentraciones de los principales parámetros fisicoquímicos COT, DBO<sub>5</sub> y DQO se propone el diseño preliminar de una planta de tratamiento para estos efluentes. Esta selección se efectuará

analizando los diferentes porcentajes de remoción, eligiendo el sistema que alcance el mayor de éstos.

# CAPÍTULO 1

## 1. DESCRIPCIÓN GENERAL

### 1.1. Antecedentes

En los últimos años, el incremento en la producción industrial de los distintos sectores, ha conllevado al mejoramiento de la economía del país y de su matriz productiva, lo que a su vez ha ocasionado un crecimiento en la demanda de recursos naturales. Entre estos recursos, uno de vital importancia es el agua, la cual una vez utilizada forma parte de lo que se denomina efluente, sea este de tipo doméstico e industrial, el que posee características fisicoquímicas diferentes a las iniciales debido a la presencia de componentes complejos propios de cada tipo de procesos [1].



Uno de los sectores industriales que en los últimos años ha incrementado su desarrollo en América Latina y en el Ecuador, es el sector de la industria gráfica en el que actividades tales como la elaboración de papel, cartón, e impresión de éstos forman parte del mismo. En este proceso industrial se hace uso de tintas, adhesivos, gomas, barnices, disolventes, entre otros, generando a su vez efluentes industriales, los que presentan un alto grado de coloración y alta carga de contaminantes orgánicos e inorgánicos, lo que conlleva a que los parámetros fisicoquímicos no se encuentren dentro de los límites de descarga, tal como indica la legislación ambiental vigente y a su vez generen una contaminación severa a los cuerpos de agua. Por lo expuesto, la importancia de someter a estos efluentes industriales a un tratamiento previo a su descarga, aplicando diversas técnicas con el objeto de devolver al medio ambiente el agua utilizada en condiciones óptimas, lo que es cada vez más requerido.

En el Ecuador existen leyes, ordenanzas y regulaciones ambientales nacionales y locales que tratan sobre el manejo del recurso agua, su utilización y posterior descarga de efluentes, citando una de éstas y de vital importancia el Libro VI del Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), Título VII, Anexo 1

“Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua”, Tablas 7, 11 y 12 en donde se describen los límites máximos permisibles de los parámetros fisicoquímicos para descargas de aguas residuales a diferentes medios receptores, sean estos: cuerpos de agua dulce y agua salada y alcantarillado público; los valores de los parámetros de calidad de las descargas han sido estipulados basándose en normativas internacionales como la Normativa Europea. Es por esto que los efluentes independientemente del tipo de industria que los generen muchas de las veces previa a su descarga al medio receptor deben de someterse a un tratamiento eficiente y eficaz.

Actualmente los procesos convencionales más utilizados para el tratamiento de los efluentes provenientes de las industrias gráficas son la Coagulación y Floculación, procesos a través de los cuales se han obtenido remociones en parámetros como color, sólidos suspendidos totales (SST), demanda bioquímica de oxígeno ( $DBO_5$ ) y demanda química de oxígeno (DQO) hasta del 96.5%, 97%, 65.8% y 61.8% respectivamente haciendo uso de reactivos como el sulfato de aluminio y policloruro de aluminio (PAC) [2]. Estos procesos a más de generar altas remociones de carga contaminante, ocasionan la

formación de altas cantidades de lodos, en cuya composición en la mayoría de los casos se presentan altas concentraciones, de aluminio, situación que conlleva un tratamiento de estos lodos previo a su disposición final, elevando así el costo del tratamiento [3].

Otro método utilizado para el tratamiento de los efluentes de este tipo es la adsorción mediante el uso de carbón activado, donde se elimina totalmente el color que puedan presentar las mismas y se reduce las concentraciones de DQO y Cromo [4], más este medio absorbente tiende a saturarse fácilmente siendo su mantenimiento costoso.

Como otro sistema de tratamiento se presenta el tratamiento biológico, el mismo que se ha mostrado poco eficiente debido al bajo índice de biodegradabilidad ( $DBO_5/DQO$ ), alta toxicidad y altos niveles de carga orgánica, al igual que la elevada cantidad de sólidos suspendidos totales que presenta dicho efluente [5], lo que generaría según este último punto una considerable cantidad de lodos poniendo en marcha este proceso de forma individual, es por dicha razón que este tipo de proceso va acompañado de un proceso de pretratamiento inicial.

Considerando las desventajas de los procesos convencionales de tratamiento de los efluentes industriales, desde hace algunos años se ha venido desarrollando y aplicando las Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAO's), los cuales son procesos físico-químicos no convencionales cuyo objetivo fundamental es la remoción específica de compuestos orgánicos que son resistentes a tratamientos convencionales químicos o biológicos, mediante la formación de radicales hidroxilos altamente oxidantes que intervienen en la materia orgánica provocando la mineralización de la misma mediante la formación de sales inorgánicas, agua y dióxido de carbono.

## **1.2. Planteamiento del problema**

La empresa con la cual se trabajará se dedica a la elaboración e impresión de cartones para almacenamiento de productos de consumo local y de exportación, cuyos efluentes industriales originados en los diferentes procesos son sometidos a un tratamiento convencional con el objeto de que los parámetros fisicoquímicos de éstos alcancen los límites permisibles en la normativa ambiental vigente, más de acuerdo a los informes mensuales de monitoreo de los mismos previo a su descarga al medio receptor, se determinó que para cinco meses del año 2013 los valores registrados se encontraron por encima del límite

descrito en la legislación ambiental vigente para algunos parámetros, adicionando a esto la elevada generación de lodos posterior a la aplicación del tratamiento mencionado en cuya composición se presentan trazas de aluminio debido a utilización de sulfato de aluminio en el proceso de floculación, lo que conlleva a que los mismos tengan que ser entregados a un gestor autorizado para su disposición final ambientalmente adecuada, incrementando finalmente el coste y porcentaje de inversión destinado por la respectiva empresa para dicho objetivo.

### **1.3. Objetivos**

#### **1.3.1. Objetivo General**

Estructurar un sistema de tratamiento de aguas residuales a una empresa de producción gráfica considerando el uso de técnicas avanzadas de oxidación y biofiltros.

#### **1.3.2. Objetivos Específicos**

- Optimizar y estudiar el efecto de la eliminación de sólidos en suspensión, por medio de la modificación del pH, decantación y filtración sobre la Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bióquímica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>) y carbón orgánico total.

- Optimizar las concentraciones de peróxido de hidrógeno y hierro (II) en el proceso de Fenton y foto – Fenton.
- Estudiar el efecto de la luz (foto-Fenton) y la temperatura (termo-Fenton) sobre la eficiencia del proceso.
- Estudiar la combinación de los tratamientos de Fenton con biofiltros.
- Caracterizar el triturado de balsa ecuatoriana (*Ochroma pyramidale*) y palma canaria (*Phoenix Canariensis*) como sustratos para biofiltros.
- Realizar un diseño preliminar del sistema para el tratamiento de agua residual de la planta de producción.
- Analizar los costos de aplicación del proceso o combinación de procesos seleccionados.

#### **1.4. Justificación**

Este proyecto busca desarrollar el tratamiento de los efluentes industriales de una empresa dedicada a la producción e impresión de cartones ubicada en la ciudad de Machala capital de la provincia de El Oro, mediante la aplicación de técnicas avanzadas de oxidación. Además, considerando la

reducción en la toxicidad y el aumento del índice de biodegradabilidad promovido por estas técnicas, se plantea su combinación con tratamientos biológicos usando biofiltros, a fin de alcanzar los niveles de calidad de los efluentes establecidos en la normativa ambiental vigente así como, disminuir la producción de lodos y minimizar el coste económico de tratamiento.

El propósito de este proyecto de tesis es resolver un problema real que afecta al entorno ambiental, social y económico de la planta de producción en cuestión y que está ocasionando que los efluentes generados como producto de sus procesos no cumplan con los límites permisibles establecidos en la normativa ambiental ecuatoriana para descargas al medio receptor, en este caso el alcantarillado público, dicho propósito va acorde a lo descrito en los siguientes apartados legales relacionados al recurso agua:

La Constitución Política del Ecuador publicada en el Registro Oficial No. 449 y en vigencia desde el 20 de Octubre de 2008, contempla disposiciones del Estado sobre el tema ambiental e inicia el desarrollo del Derecho Constitucional Ambiental Ecuatoriano, en su Título I: Elementos Constitutivos del Estado, Capítulo Primero: Principios Fundamentales, Art 3. Proteger el patrimonio natural y cultural del país. Título II: Derechos,

Capítulo Segundo: Del Buen Vivir. Art 14. Se reconoce el derecho de la población a vivir en un ambiente sano y ecológicamente equilibrado, que garantice la sostenibilidad y el buen vivir, *sumak kawsay*. Se declara de interés público la preservación del ambiente, la conservación de los ecosistemas, la biodiversidad y la integridad del patrimonio genético del país, la prevención del daño ambiental y la recuperación de los espacios naturales degradados. Capítulo Sexto: Derechos de libertad, Art. 66. Se reconoce y garantizará a las personas: El derecho a vivir en un ambiente sano, ecológicamente equilibrado, libre de contaminación y en armonía con la naturaleza. Capítulo Séptimo: Derechos de la naturaleza, Art. 72. La naturaleza tiene derecho a la restauración. Esta restauración será independiente de la obligación que tienen el Estado y las personas naturales o jurídicas de indemnizar a los individuos y colectivos que dependan de los sistemas naturales afectados. En los casos de impacto ambiental grave o permanente, incluidos los ocasionados por la explotación de los recursos naturales no renovables, el Estado establecerá los mecanismos más eficaces para alcanzar la restauración, y adoptará las medidas adecuadas para eliminar o mitigar las consecuencias ambientales nocivas. Título VI: Régimen de Desarrollo. Capítulo Primero: Principios Generales, Art. 276. Recuperar y conservar la naturaleza y mantener un



ambiente sano y sustentable que garantice a las personas y colectividades el acceso equitativo, permanente y de calidad al agua, aire y suelo, y a los beneficios de los recursos del subsuelo y del patrimonio natural. Art. 278. Para la consecución del buen vivir, a las personas y a las colectividades, y sus diversas formas organizativas, les corresponde: Producir, intercambiar y consumir bienes y servicios con responsabilidad social y ambiental. Título VII: Régimen del Buen Vivir, Capítulo Segundo: Biodiversidad y Recursos Naturales, Art. 395, 396, 397, 399, 400, 404, 406, 411, 412 y 415.

La Codificación de la Ley de Gestión Ambiental, publicada en el Suplemento del Registro Oficial No. 418 de 10 de septiembre de 2004, en su Capítulo IV, Art. 12, Literal e, indica que se debe regular y promover la conservación del medio ambiente y el uso sustentable de los recursos naturales en armonía con el interés social.

La Codificación de la Ley de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental, publicada en el Suplemento del Registro Oficial No. 418 del 10 de septiembre de 2004 trata sobre la prevención y control de la contaminación de los recursos aire, agua y suelo y establece a su vez 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.

Como último apartado y del cual ya se ha tratado en los párrafos anteriores se encuentra el Texto Unificado de la Legislación Ambiental Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), publicado en el Registro Oficial No. 725 del 16 de diciembre del 2002, Libro VI De la Calidad Ambiental, donde se establece y define el conjunto de elementos mínimos que constituyen un subsistema de evaluación de impactos ambientales a ser aplicados en las instituciones ambientales integrantes del Sistema Descentralizado de Gestión Ambiental. En el Anexo I de este documento, que norma la Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes de Recurso Agua se detalla la Tabla 11 (Tabla I) – Límites de descarga al sistema de alcantarillado público, utilizada para este trabajo de graduación con el objetivo de evaluar las técnicas avanzadas de oxidación (TAOs) para el tratamiento de los efluentes residuales industriales estudiados.

**TABLA I. LÍMITES DE DESCARGA AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO PÚBLICO.**

| <b>Parámetros</b>   | <b>Expresado como</b>            | <b>Unidad</b> | <b>Límite máximo permisible</b>                                    |
|---|----------------------------------|---------------|--|
| 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 <sup>-</sup>                  | 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 <sup>+6</sup>                 | mg/l          | 0,5  |

|   |                               |      |          |
|---|-------------------------------|------|----------|
| Compuestos<br>fenólicos                   | Expresado como fenol          | mg/l | 0,2      |
| Demanda Bioquímica<br>de Oxígeno (5 días) | DBO <sub>5</sub>              | mg/l | 250      |
| Demanda Química de<br>Oxígeno             | DQO                           | mg/l | 500      |
| Dicloroetileno                            | Dicloroetileno                | mg/l | 1        |
| Fósforo Total                             | P                             | mg/l | 15       |
| Hierro Total                              | Fe                            | mg/l | 25       |
| Hidrocarburos<br>Totales de Petróleo      | TPH                           | mg/l | 20       |
| Manganeso total                           | Mn                            | mg/l | 10       |
| Materia Flotante                          | Visible                       |      | Ausencia |
| Mercurio Total                            | Hg                            | mg/l | 0,01     |
| Niquel                                    | Ni                            | mg/l | 2        |
| Nitrógeno Total<br>Kjedahl                | N                             | mg/l | 40       |
| Plata                                     | Ag                            | mg/l | 0,5      |
| Plomo                                     | Pb                            | mg/l | 0,5      |
| Potencial de<br>Hidrógeno                 | pH                            |      | 5,0-9    |
| Sólidos<br>Sedimentables                  |                               | mg/l | 20       |
| Sólidos Suspendidos<br>Totales            |                               | mg/l | 220      |
| Sólidos Totales                           |                               | mg/l | 1600     |
| Selenio                                   | Se                            | mg/l | 0,5      |
| Sulfatos                                  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 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:** Texto Unificado de la Legislación Ambiental Secundaria del Ministerio del Ambiente - TULSMA.

De lograr que esta tesis satisfaga las expectativas planteadas, se habrá brindado al sector industrial gráfico una opción más para el tratamiento de aguas residuales industriales que puede resultar incluso más viable técnica y económicamente que las técnicas convencionales aplicadas hasta la actualidad, considerando además y como se expondrá más adelante, las técnicas aplicadas generan menores cantidades de lodos y éstos presentan menores niveles de toxicidad de acuerdo a la literatura investigada [6].

## **1.5. Hipótesis**

Las técnicas avanzadas de oxidación combinadas con biofiltros pueden ser capaces de degradar entre el 80% al 90% de la materia orgánica presente en las aguas residuales provenientes de la industria gráfica, logrando satisfacer la normativa ambiental vigente en el país relacionada al recurso agua para este segmento industrial.

## **1.6. Metodología de trabajo**

La metodología que se utilizó para llevar a cabo este proyecto de tesis se dividió en cinco fases, las mismas que se describen a continuación:

### **Fase I: Visita Técnica y Recolección de Información**

Se procedió a realizar la visita a las instalaciones de la industria gráfica tomada como base de investigación, con el objeto de conocer el proceso productivo, las diferentes áreas o etapas que conforman el mismo, insumos o materias primas utilizadas e identificación de las composiciones de éstas mediante el análisis de las respectivas hojas de seguridad (MSDS), horas de producción por turnos, productos terminados y personal a cargo de los respectivos procesos.

De igual forma se identificaron los puntos de descarga y volumen del efluente, y el tratamiento convencional que se aplica al efluente para su posterior descarga

al alcantarillado público, el cumplimiento normativo y los posibles impactos ambientales que ocurren.

Dentro de esta fase también se incluye la revisión de la bibliografía referente a los diferentes sistemas de tratamientos considerados con el fin de poseer un sustento científico de su aplicabilidad y eficiencia.

**Fase II:** Caracterización del efluente industrial de la industria gráfica cartonera

En esta fase se procedió a determinar mediante la realización de diferentes técnicas y utilización de diferentes equipos, descritos en el Capítulo 3 de este documento, los parámetros fisicoquímicos necesarios para poder conocer la calidad del efluente que fue objeto de tratamiento mediante la aplicación de los diferentes sistemas propuestos.

Entre los parámetros que se determinaron se encuentran los siguientes: Potencial de Hidrógeno (pH), Carbón Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>) y Sólidos Suspendidos Totales (SST).

Luego de obtenidos los resultados de los diferentes parámetros se procedió a registrarlos para posteriormente compararlos con aquellos que se obtuvieron luego de la aplicación de los sistemas de tratamiento analizados en este documento y así, a su vez poder determinar la eficiencia de los mismos.

### **Fase III: Experimentación**

Esta fase se dividió en dos sub-fases, las cuales se describen a continuación:

#### Aplicación de las Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAO's)

Esta sub-fase inicia con la identificación de los cambios producidos en los parámetros fisicoquímicos del efluente al reajustar el pH a diversos valores, para de esta forma determinar el valor óptimo donde la aplicación del sistema de tratamiento avanzado genere los mejores resultados.

Una vez determinado el valor de pH requerido se procedió a llevar a cabo el tratamiento del efluente mediante la aplicación del proceso Fenton, para ello se determinaron las dosis iniciales de peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$  y sulfato ferroso  $Fe_2SO_4$ , las mismas que fueron consideradas en base a las relaciones teóricas de Peróxido de Hidrógeno/ Carbón Orgánico Total inicial ( $H_2O_2/COT_{inicial}$ ) y Sulfato de Hierro/Carbón Orgánico Total inicial ( $Fe^{2+}/COT_{inicial}$ ) establecidas en la literatura, más sin embargo se procedió a optimizar las mismas de forma experimental estableciéndose así las dosis óptimas necesarias para ambos reactivos.

De igual manera, con el fin de determinar la incidencia de factores físicos tales como la temperatura y la luz ultravioleta en la eficiencia del proceso Fenton, se procedió como primer punto realizar variaciones en la temperatura de reacción



empleando las dosis óptimas de reactivos determinadas anteriormente y de forma simultánea evaluar la eficiencia del proceso y encontrar la temperatura o rango de temperatura en la que los valores de las concentraciones de los respectivos parámetros fisicoquímicos disminuyan a tal punto que el valor que presenten sea lo más semejante a los valores requeridos de acuerdo a lo que se estipula en la normativa ambiental vigente, procedimiento similar se realizó sometiendo a la incidencia de luz ultravioleta el efluente a tratar junto con los reactivos, esto con la ayuda de lámparas que irradiaban este tipo de luz a una longitud de onda aproximada de 254 nm.

#### Caracterización del sustrato vegetal y tratamiento con biofiltros

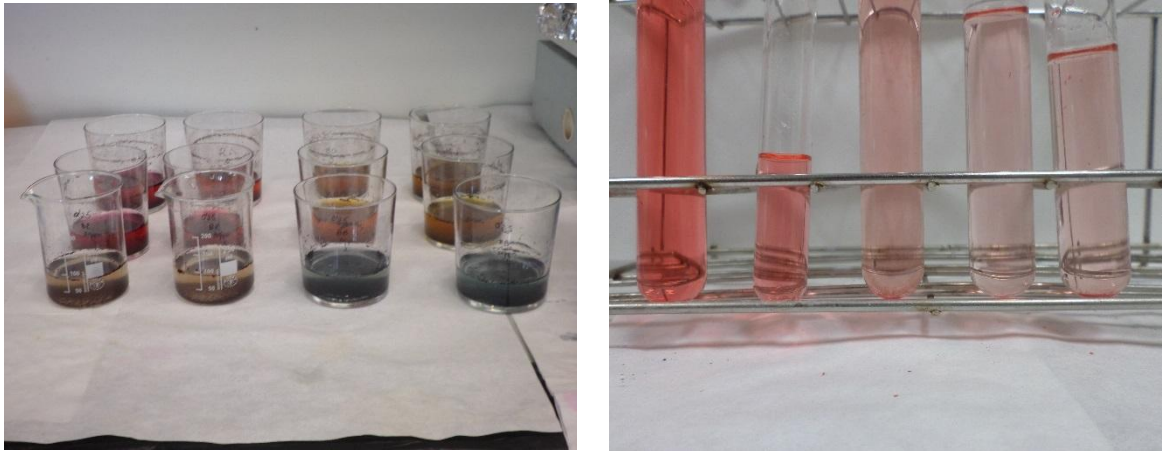
Se procedió a determinar de forma parcial las características físicas y químicas de dos especies vegetales balsa (*Ochroma pyramidale*) y palma canaria (*Phoenix Canariensis*), a utilizarse como lecho vegetal en los respectivos biofiltros diseñados y utilizados a escala de laboratorio. Para ello se realizó el seguimiento espectrofotométrico de soluciones a diferentes concentraciones de seis tintes azoicos (azo dyes) con distintas cargas iónicas y bajo distintas condiciones de trabajo.

Una vez caracterizados estos sustratos que actuarán como medio filtrante en los biofiltros, se procedió a diseñar y construir los mismos a escala de laboratorio,

haciendo uso de material acrílico, en éstos se introdujo el respectivo picado de balsa y palma por separado, al que posteriormente se le adicionó agua proveniente de las lagunas de oxidación de la ESPOL, esto con el objeto de que los microorganismos contenidos en ésta se adhieran al medio filtrante originándose el respectivo acondicionamiento o climatización de las mismas dentro de estas estructuras.

Una vez climatizados los biofiltros, se realizaron varias pruebas en las que se hizo uso de éstos de forma posterior a la aplicación del proceso Fenton, para así registrar los respectivos resultados obtenidos en los que respecta a la remoción de las concentraciones de los parámetros fisicoquímicos estudiados.





**FIGURA 1.1. PROCESO DE CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATO VEGETAL, PALMA Y BALSA**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E.

#### **Fase IV: Análisis y Evaluación de Resultados**

Una vez realizados los experimentos antes descritos con el efluente de la industria gráfica en mención, y habiéndose obtenido los respectivos resultados se dispuso a analizar y evaluar los mismos, para ello se elaboraron gráficas comparativas en las que se detalla el porcentaje de remoción de las concentración de un parámetro fisicoquímico (COT, DQO y  $DBO_5$ ) en cuestión, mediante la aplicación de los distintos procesos: Fenton, Foto Fenton, Termo Fenton y Fenton + Biofiltro.

De igual forma se realizó un análisis estadístico de los resultados obtenidos del parámetro carbono orgánico total (COT) luego de tratar el efluente mediante el

proceso Fenton + Biofiltro, con el cual se logró determinar si existe o no diferencia significativa entre las distintas eficiencias de degradación y mineralización de la materia orgánica contenida en el efluente original al aplicar como sustrato del biofiltro balsa o palma canaria.

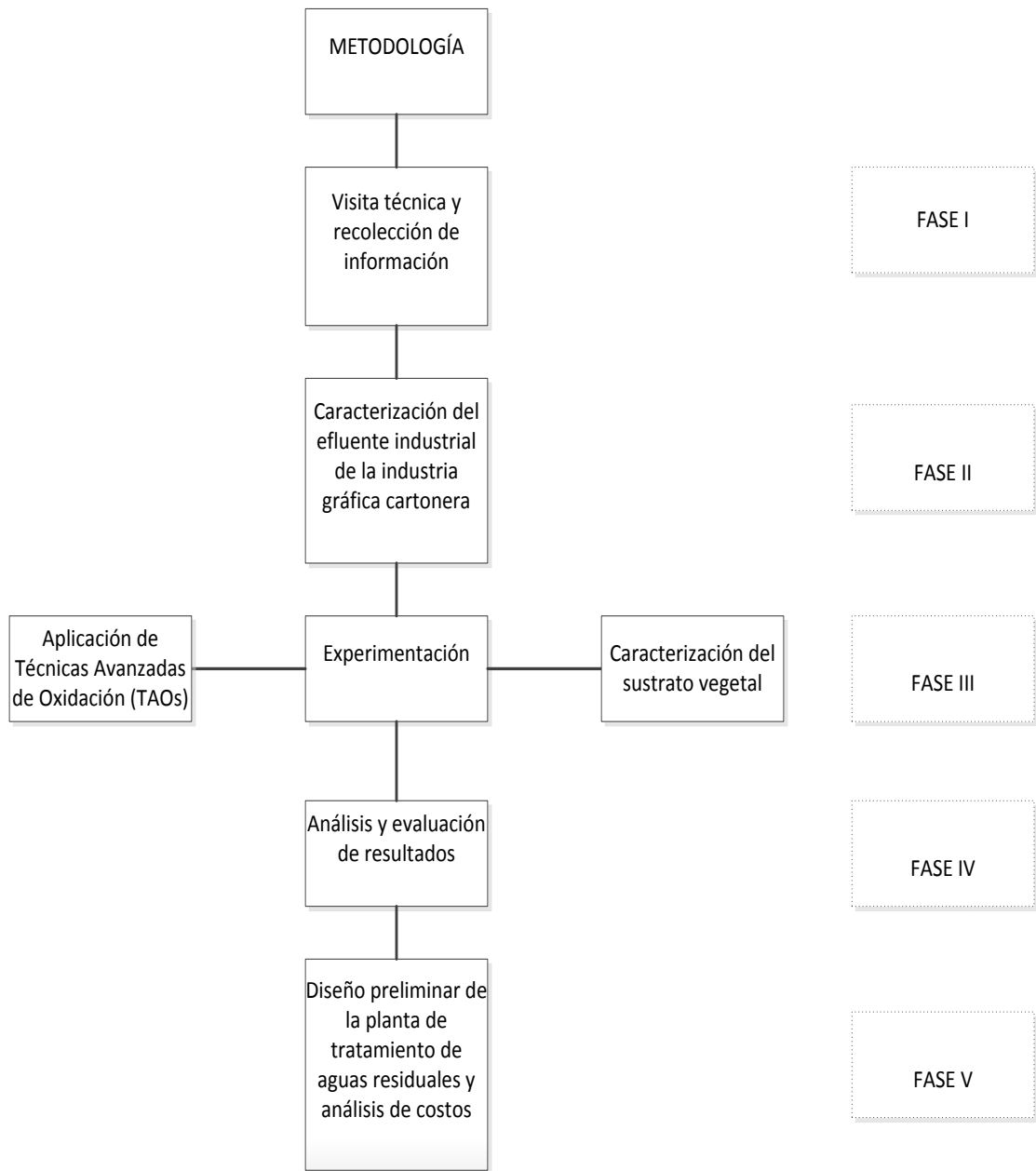
#### **Fase V:** Diseño Preliminar de la Planta Piloto de Tratamiento de Aguas Residuales y Análisis de Costos

Luego de la evaluación de los resultados obtenidos y la determinación del sistema de tratamiento más eficiente en lo que respecta a la mayor remoción de las concentraciones de los parámetros fisicoquímicos estudiados, se procedió a realizar el diseño básico de una planta de tratamiento de las aguas residuales industriales que han sido analizadas, donde haciendo uso de las variables de diseño identificadas en una visita previa, a más de las ecuaciones y criterios de diseño tomados de publicaciones realizadas por la Water Environment Federation (WEF), se determinaron las medidas que deberá tener cada uno de los elementos propuestos que componen la mencionada PTAR.

En la búsqueda de la eficiente aplicación de nuevos procedimientos para el tratamiento de aguas residuales, es importante considerar el coste económico que esto representaría, por ello se procedió a estimar los costes de cada uno de los sistemas de tratamiento propuestos en este proyecto de graduación, para de

esta forma representar los datos obtenidos a escala de laboratorio y piloto y así poder hallar su aplicación en un proceso de depuración real, que podrá ser analizado por la alta directiva de la industria gráfica en cuestión siendo a su vez ésta quien decidirá su viabilidad y posterior aplicación en cuanto a costos y cumplimiento de la normativa ambiental vigente se refiere.

El resumen de la metodología general descrita en los párrafos anteriores se resume en la Figura 1.2.



**FIGURA 1.2. RESUMEN DE METODOLOGÍA APLICADA EN EL PROYECTO TESIS DE GRADUACIÓN**

**Elaborado por:** Landívar V. y Marín E.

# CAPITULO 2

## 2. BASES TEORICAS

### 2.1. Historia de la Industria Gráfica en Ecuador

El ingreso de la primera imprenta en el actual territorio Ecuatoriano, tuvo lugar en la época de la antigua Presidencia de Quito (1563 – 1822) que formó parte del Virreinato de Nueva Granada, conformado también a más del Ecuador por Perú y Colombia.

La necesidad de la falta de imprenta a fines del siglo XVI se sintió más en la cartografía y la estampería (grabaciones de estampas), siendo los mapas y estampas mandados a fabricar en el exterior.

En el siglo XVIII la necesidad de la imprenta se hizo notar en el ámbito educativo que era impartido en la zona, existiendo ya para ese entonces algunos colegios fundados por la Congregación Provincial de la

Compañía de Jesús, institución que en el año de 1735 de acuerdo a lo descrito en el libro Historia de la Cultura Ecuatoriana del autor José María Vargas, nombró procuradores en Roma y Madrid respectivamente a los sacerdotes Tomás Nieto Polo y José María Maugeri, quienes contaban con la misión de presentar una solicitud al Consejo de Indias que consistía en el permiso necesario para la instalación de una imprenta en unos de los colegios que administraba su organización en la Presidencia de Quito. En primera instancia dicha solicitud les fue negada, pero posteriormente debido a una nueva solicitud de forma particular hecha por Alejandro Chávez Coronado, joven quiteño que había llevado consigo, el Consejo de Indias con fecha 18 de agosto de 1741 remitió informe favorable a esta nueva petición concediéndole a Chávez Coronado una cédula para el establecimiento de una imprenta para él y sus herederos en caso de su muerte, situación que se suscitó en 1744 dejando de heredera a su madre Ángela Coronado quien años más tarde cedió esta licencia al padre Raimundo Salazar siendo éste el procurador imprenta ésta llega al Puerto de Guayaquil el 25 de octubre de 1754 junto con el hermano alemán Juan Adán Schwartz quien sería el instructor para el manejo de la misma, para luego ser trasladados a la ciudad de Ambato



donde el padre José María Maugeri fue nombrado Superior de la Residencia de Ambato de la Congregación de la Compañía de Jesús [7].

La imprenta se estableció en Ambato por cuatro años (1755 – 1759) donde se realizaron doce publicaciones dedicadas a promover las devociones populares.

En el año de 1759, el padre Maugeri, el hermano Schwartz y la imprenta se trasladaron al Seminario San Luis en Quito, siendo en este mismo año impreso el primer opúsculo con el título *Divino Religionis Propugnaculo Polari Fidelium Syderi* del padre Juan Bautista Aguirre. Hasta el año de 1766 se realizaron quince publicaciones de este tipo en la provincia de Quito bajo la dirección de los jesuitas, quienes a inicios de 1767 fueron expulsados debido a la puesta en marcha de la “Pragmática Sanción” de Carlos III que a más de la expulsión de los jesuitas decretaba la confiscación de todos sus bienes entre ellos la famosa imprenta que fue entregada a la Regencia de Raimundo Salazar quien la integró con el material de otra imprenta pequeña que este había traído de Lima.

En el taller de Salazar como se llamaba el lugar donde reposaba la antigua imprenta el Dr. Eugenio de Santa Cruz y Espejo redactó e

imprimió las primeras publicaciones del periódico Primicias de La Cultura de Quito.

Conforme a lo descrito en el libro Compendio de la Historia en el Ecuador del autor Juan Ceriola, luego de la revolución del 10 de Agosto de 1810, se redactó el periódico de nombre Gaceta de la Corte de Quito que posteriormente desapareció y fue reemplazado en 1810 por el diario titulado la Gaceta de la Corona.

Transcurría el año de 1821 cuando llega la primera imprenta a Guayaquil, a petición del prócer de la independencia Sr. José C. María Roca, quien creía que para afianzar la ya lograda independencia se necesitaba de la prensa como medio en el cual el pueblo podría reclamar por sus derechos cuando estos no fuesen atendidos y a su vez exigir a los mandatarios la rectificación de sus errores.

Fue así que con un valor inicial de 7000 pesos, siendo luego éste disminuido a 5500 pesos fue adquirida la "Imprenta de Guayaquil" cuya primera publicación salió a la luz el 21 de mayo de 1821 y consistió en una hoja titulada "El Prospecto", refiriéndose a la próxima aparición del primer periódico porteño al que se llamaría "El Patriota de Guayaquil" cuya primera aparición fue el 26 de mayo de 1821 y circuló de forma

ininterrumpida hasta el año de 1826 siendo sus principales colaboradores Don José Joaquín de Olmedo y Don Rafael Jimena.

En el año de 1822, luego de la victoria obtenida en Pichincha por el Gral. Antonio José de Sucre, se fundaron en Quito el periódico “El Noticiosito” en 1824, “El Imperial” en 1827 y “El Garrote” en 1828.

La primera imprenta permaneció en Quito hasta finales de 1827 para luego ser adquirida por el Crnel. Ignacio Torres, segundo intendente de Cuenca, quien luego la puso a disposición del fray Vicente Solano. En ella se imprimió la primera publicación del diario “El Eco del Azuay” con la colaboración del ilustrado señor Don Francisco Eugenio Tamariz.

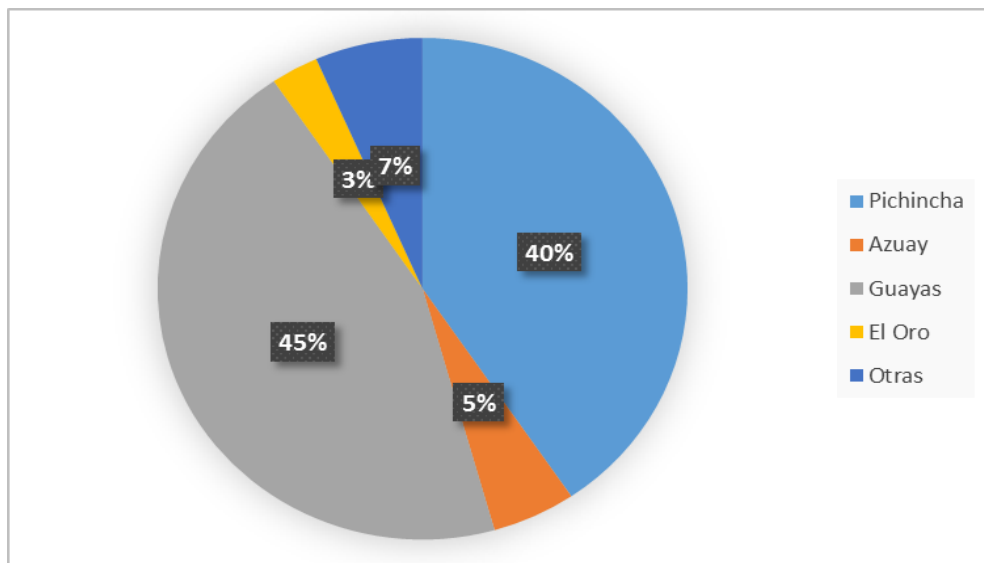
Fue así como la implementación de la imprenta como medio de la evolución del sector gráfico tuvo lugar en las principales ciudades del Ecuador para ese entonces.

## **2.2. El sector de la industria gráfica en el Ecuador**

La industria gráfica en el Ecuador ha incrementado a medida que han transcurrido los años, y de forma simultánea las importaciones de materia prima necesaria para elaborar los distintos productos que este sector provee, siendo éste un sector de la economía ecuatoriana que utiliza el

100% de los insumos necesarios proveniente de otros países, en especial Estados Unidos.

De acuerdo a datos proporcionados por la Superintendencia de Compañías, en el año 2003 existían 262 empresas pertenecientes al sector gráfico registradas, cantidad que aumentó a 365 en el año 2007, concentrándose la mayor cantidad de éstas en las provincias del Guayas y Pichincha. En la figura 2.1 se observa la distribución promedio en porcentajes de estas empresas en las distintas provincias del Ecuador.



**FIGURA 2.1. DISTRIBUCIÓN DE EMPRESAS DEL SECTOR GRÁFICO EN EL ECUADOR, AÑO 2007.**

**Fuente:** Superintendencia de Compañías

**Elaborado por:** Landívar V. y Marín E.

Entre las actividades que encierra el sector gráfico se destacan en el Ecuador, las siguientes: Fabricación de papel y/o productos de papel y la Impresión y Actividades de Servicio Conexas (encuadernación, preparación de placas, estampado, entre otros) [8-9].

De acuerdo a lo descrito en el Código de Clasificación Industrial Internacional Uniforme (CIIU 4.0) actualizado en el año 2012 por el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC), las actividades anteriormente descritas corresponden a los códigos CIIU C17 y C18 respectivamente, los mismos que a su vez se dividen en sub-clases excluyendo de entre éstas la actividad de código C1701 “Producción de pastas de madera, papel y cartón en bruto”, mientras que las demás clases comprenden la producción de papel y productos de papel como cartón ondulado o corrugado para la manufacturación de artículos como envases de papel, cajas de cartón, cajas plegadizas, entre otras.

En tanto que las actividades que se encuentran dentro del código C18 comprenden la impresión de productos, 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 [10].

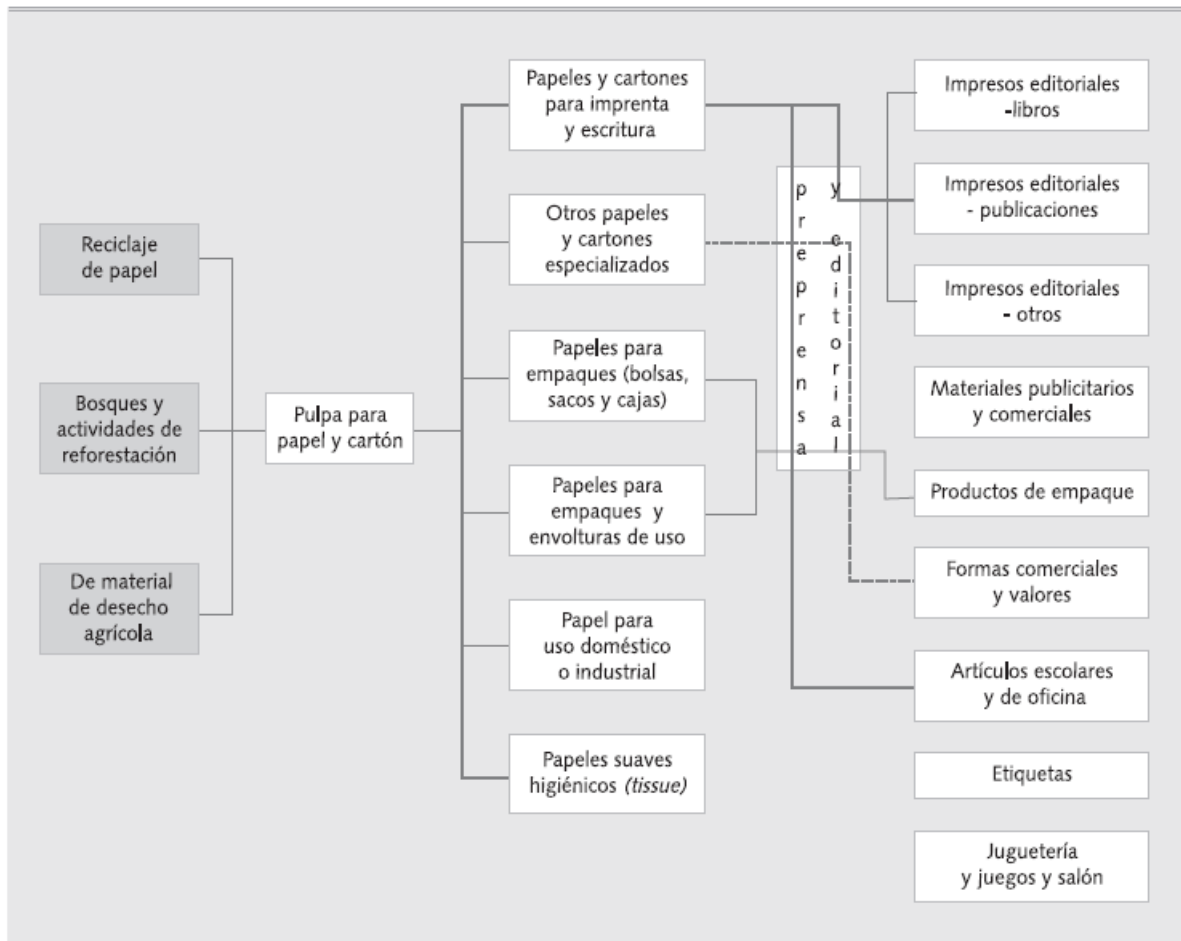
Este proceso se caracteriza por dividirse en tres etapas: pre – prensa o pre – impresión, impresión y post – prensa o terminado.

La etapa de pre prensa o pre impresión, es el trabajo que incluye todas las actividades concurrentes a la preparación y elaboración de la forma o también denominadas artes o películas; donde se lleva a cabo el diseño, diagramación, autoedición, montaje y fotomecánica, entre otros.

La impresión es la actividad en la que se hace uso de un porta-imagen en el cual es colocada la tinta y es posteriormente puesta por presión sobre el sustrato sea éste papel, plástico o cartón, este procedimiento lo llevan a cabo las respectivas máquinas impresoras. Conforme el método de impresión utilizado los porta-imágenes pueden ser de diferentes tipos: planchas litográficas o flexográficas, clisés tipográficos, cilindros de retrograbado y stencils serigráficos y a su vez pueden tener varios tamaños como medio pliego, cuarto de pliego y formas sean estas planas o con relieve.

Como última etapa se cuenta con el proceso de post – prensa o terminado en el que se incluye las actividades finales como cosido, pegado, plegado, empacado, entre otros, dependiendo del tipo de producto terminado.

Este trabajo de graduación se centrará en las industrias cuya actividad principal comprende la fabricación e impresión de cartones, específicamente aquellas que de acuerdo con la Clasificación Industrial Internacional Uniforme, se enmarcan a los códigos C 1702.01 y C 1702.02, cuyos textos literalmente indica “Fabricación de papel y cartón ondulados y corrugados” y “Fabricación de envases de papel o de cartón ondulado, rígido o plegable: cajas, cajones, estuches, envases, archivadores de cartón de oficina y artículos similares” [10]. En lo que respecta al proceso de impresión de este tipo de material es similar al proceso que se lleva a cabo para otros productos tales como: libros, periódicos o revistas, cuya diferencia radica en que el sustrato o medio de impresión ingresado es cartón corrugado el mismo que se fabrica con diferentes tipos de papel que difieren en color, gramaje y rigidez a los utilizados comúnmente para la fabricación de otros productos. Por ello acorde a lo descrito en la cadena productiva del papel que se presenta en la Figura 2.2, se considerarán los tipos de papel detallados en el tercer y cuarto recuadro, de los cuales se tratará en los párrafos siguientes.



**FIGURA 2.2. ESTRUCTURA SIMPLIFICADA DE LA CADENA DE PAPEL**

**Fuente:** Revista Corrugando. Edición 19

## **2.3. Proceso productivo de la industria gráfica**

### **2.3.1. Proceso operativo de la industria gráfica cartonera estudiada**

El proceso operativo se basa en el correcto funcionamiento de la empresa, mismo que requiere que el proceso de producción, alimentación y



almacenamiento de materias primas, y tratamiento de aguas se realicen rigurosamente para que la manufacturera pueda operar en forma óptima.

La información plasmada en este acápite fue obtenida de las visitas realizadas a la planta industrial y del Estudio de Impacto Ambiental ExPost realizado a esta empresa por un especialista ambiental en el año 2010.

#### **2.3.1.1. Descripción de materias primas**

##### **Papel**

El papel es una estructura obtenida a partir de fibras de celulosa provenientes de vegetales, especialmente árboles de distintas especies de los que dependerá el tipo de longitud de dichas fibras, siendo las fibras largas aproximadamente de 3 milímetros obtenidas de pino u otras coníferas mientras que las de fibra corta son generalmente obtenidas del eucalipto.

Las fibras necesarias para fabricar el papel se mezclan en proporciones requeridas en una gran cuba llamada pulper, que actúa como una “juguera”, formando así una pasta acuosa que contiene las fibras, las que luego caen sobre una tela móvil donde se produce el entrecruzamiento de las fibras. A medida que la tela avanza, se va drenando el contenido de agua de la pasta quedando sobre la tela una película de fibras húmedas que constituyen la hoja de papel.

El peso o gramaje que poseerá el papel aumenta agregando mayor cantidad de fibras de pasta, incrementándose de esta forma su densidad [11].

### **Tipos y usos del papel utilizado en la industria cartonera**

Para efecto de la realización de esta tesis de grado se ha considerado trabajar con los efluentes generados por el proceso de producción de una empresa cartonera, perteneciente al sector de la industria gráfica. Es por ello que dentro de este ciclo de producción de cartón corrugado, se utilizan papeles de tipo kraft crudo o blanco, liner crudo o blanco, papel corrugado medio o también llamado fluting y estucado, cuyas características se presentan a continuación:

#### **Papel kraft**

Papel de empaquetar compuesto únicamente de celulosa al sulfato cruda de coníferas, denominada pasta kraft, aunque también existen en su composición pequeños porcentajes de celulosa al sulfato de frondosas y de paja. El requisito esencial de este papel es su tenacidad que se obtiene desarrollando sus propiedades de resistencia, tales como: resistencia a la tracción, al alargamiento, al reventamiento, a la rotura y al plegado.

Su tonalidad generalmente es pardo oscuro natural, propio de la celulosa con la que se fabrica. Se emplea para embalajes y envolturas entre estas la

confección de sacos de gran capacidad como los que almacenan el cemento y también para la elaboración de bolsas con asas o sin ellas.

Dentro de este tipo también se incluye el papel kraft blanco compuesto por celulosa al sulfato blanqueada o semiblanqueada, posee las mismas propiedades del descrito en los párrafos anteriores, se lo utiliza en los casos en que el aspecto del papel y su imprimibilidad tienen notable importancia, se fabrica en una gama amplia de gramaje que oscila desde los 20 a 120 g/m<sup>2</sup>. Este tipo de papel al igual que el kraft crudo se emplea para bolsas y embalaje específicamente en la cara externa de éstos.

### **Papel liner**

Papel de gramaje ligero o medio que se usa en las cubiertas, caras externas, de los cartones ondulados. Se denomina kraftliner cuando en su fabricación se utiliza principalmente pasta al sulfato (kraft) virgen, cruda o blanqueada, normalmente de coníferas.

Mientras que el término testliner se lo utiliza cuando en el proceso de producción se utilizan fibras recicladas de papel.

### **Papel fluting o papel corrugado medio**

Utilizado generalmente para la producción de la lámina interior ondulada de las planchas de cartón corrugado, fabricado normalmente de pasta semiquímica de frondosas tales como paja o cereales, también se lo suele fabricar con papel recuperado.

### **Papel estucado**

Los papeles estucados, también conocidos como cuché y en inglés coated, están compuestos de un soporte de celulosa sobre cuyas superficies se aplica una serie de capas de estuco de componentes minerales y orgánicos (como yeso o caolín) que desarrolla las propiedades del papel para recibir tinta durante el proceso de impresión. Su acabado liso y poco absorbente permite mejor definición y un rango cromático más amplio. Estos acabados protegen los papeles y tintas de la radiación ultravioleta. Los papeles estucados son siempre de color blanco aunque también se pueden encontrar en color marfil.

Es importante considerar que los tipos de papeles descritos tienden a poseer ciertas variaciones en su composición, lo que genera nuevos tipos de estos los que son utilizados de acuerdo a las especificaciones requeridas por los clientes de láminas o cajas de cartón corrugado. En la Tabla II, se presenta el resumen

de la clasificación de los tipos de papeles que conforman la plancha de cartón corrugado.

**TABLA II. CLASIFICACIÓN DE LOS TIPOS DE PAPELES QUE CONFORMAN LA PLANCHA DE CARTÓN CORRUGADO**

| <b>Papel</b>                                    | <b>Tipo</b>   |
|---|---|
| Kraftliner<br>(Papel para caras o liners)       | Fibra larga, crudo<br>Fibra corta, crudo<br>Blanco integral<br>Blanco integral estucado<br>Blanco (white top)<br>Blanco estucado (coated white top)<br>Blanco jaspeado<br>Coloreado |
| Testliner 1,2, 3<br>Papel para caras o liners   | Crudo<br>Coloreado  |
| Papeles para ondular<br>Fluting, Medium o Tripa | Semiquímico<br>Médium<br>Fluting Paja<br>Médium 2<br>Médium Altas Prestaciones  |
| Fluting reciclado de bajo gramaje               | Médium de bajo gramaje (Light Weight Medium)  |

|  |   |
|--|---|
|  | El gramaje es menor o igual a 100 g/m <sup>2</sup>  |
| Liner reciclado de bajo gramaje              | Liner crudo de bajo gramaje (Light Weigth Liner)<br>El gramaje es inferior a 125 g/m <sup>2</sup>   |
| Liners reciclados blancos (Papel para caras) | Liner blanco, no estucado Calidad A<br>Liner blanco, no estucado Calidad B<br>Liner blanco, no estucado Calidad C<br>Liner jaspeado<br>Liner blanco estucado (fully coated)<br>Liner blanco, semiestucado |

**Fuente:** Revista Corrugando. Edición 30

### Productos Químicos

La empresa en análisis, al ser una fábrica de cartones, presenta al papel como su materia prima. Sin embargo, durante el proceso de manufactura, se lleva a cabo otros procesos complementarios y en los cuales se requiere un gran número de insumos y productos químicos, los mismos que se detallan en la Tabla III.

**TABLA III. LISTADO DE PRODUCTOS QUÍMICOS UTILIZADOS**

| Producto Químico             | Unidad medida | Consumo mensual |
|------------------------------|---------------|-----------------|
| Almidón de maíz Corn Starch. | Kilos         | 207719          |
| Almidón especial Nabond      | Kilos         | 44196,8         |
| Borax Gr. Penathydarted      | Kilos         | 1536,4          |

|   |       |         |
|---|-------|---------|
| Miscelaneos XM-5 Penetrant                | Kilos | 0       |
| Recubrimiento Impermeabilizante Dispro 19 | Kilos | 400     |
| Recubrimiento Guerola (Parafina Isopack)  | Kilos | 21600   |
| Recubrimiento Impermeabilizante Dispro 17 | Kilos | 0       |
| Resina Hidratite 599                      | Kilos | 0       |
| Resina Coragun R65                        | Kilos | 7133    |
| Soda Cáustica                             | Kilos | 5987,15 |
| Misceláneos Cubulante NH-17               | Kilos | 1250    |
| Misceláneos CALD-1                        | Kilos | 60      |
| Misceláneos CALD-A                        | Kilos | 100     |
| Misceláneos CALD-24                       | Sacos | 5       |
| Misceláneos Fosfato Trisódico             | Kilos | 25      |
| Misceláneos Floculante FL-180             | Kilos | 25      |
| Sal grano                                 | Sacos | 35      |
| Goma PVA ES - 8319                        | Kilos | 9000    |
| Goma BE-830                               | Kilos | 200     |
| Bulker # 2                                | Uni.  | 54499   |
| GLP                                       | Uni.  | 636     |
| Tinta Chimigraf                           | Kilos | 8882,8  |
| Tinta Flexográfica                        | Kilos | 23260   |

**Fuente:** EIA ExPost Planta Industrial Cartonera

## Agua

Parte vital de los procesos de producción, operación y mantenimiento de la planta en general es el agua, y para su óptimo funcionamiento la planta cuenta con dos fuentes que proveen la misma.

El primer tipo de fuente de agua es obtenida a través de un pozo artesiano. El agua obtenida de esta fuente sirve para el proceso industrial, sistemas sanitarios y actividades de limpieza en general. El segundo tipo de fuente es obtenida de “agua embotellada”, la cual se emplea para el consumo humano.

El volumen requerido para satisfacer las necesidades operativas y personales de la planta es de aproximadamente 61 m<sup>3</sup>/día. A continuación en la Tabla IV, se presentan los principales usos del agua [12].

**TABLA IV. CONSUMO DIARIO DE AGUA.**

| Uso del agua      | Volumen m <sup>3</sup> /día |
|-------------------|-----------------------------|
| Planta de Almidón | 14                          |
| Imprentas         | 8                           |
| Caldero           | 25                          |
| Corrugador        | 8                           |
| Comedor           | 4                           |
| Varios            | 2                           |
| <b>Total</b>      | <b>61</b>                   |

**Fuente:** EIA ExPost Planta Industrial Cartonera



## **Instalaciones sanitarias y de aguas de procesos**

La planta analizada en el presente trabajo de graduación, presenta un diseño de recolección de aguas residuales generadas al interior de la planta (residual y servida) y aguas lluvias, el cual se basa en tres ramales de tuberías independientes.

El ramal de aguas lluvias está constituido por una red principal que recolecta las aguas en la parte posterior a las vías de circulación y cubiertas de edificios, descargando finalmente al canal de aguas lluvias de la ciudad. La red de aguas industriales recoge las de los diferentes procesos de la planta y las dirige a la planta de tratamiento de efluentes.

Al interior de la empresa analizada, existen pocas instalaciones sanitarias, las cuales están estratégicamente distribuidas para satisfacer las necesidades del personal. Además, las aguas grises y negras son recolectadas por una red de aguas servidas que las dirige a un pozo séptico para su posterior envío a un campo de infiltración.

## **Proceso de desmineralización**

La desmineralización es una parte fundamental del proceso de producción porque el caldero requiere la mayor cantidad de agua y para su correcto funcionamiento se requiere de un tratamiento previo de desmineralización. Este

proceso se realiza mediante intercambio iónico utilizándose una torre de lechos mixto conformada por resinas catiónicas y aniónicas.

Este proceso se inicia con el ingreso del agua de pozo por las torres de intercambio que retienen los cationes y aniones presentes, como son el calcio, magnesio, sodio, los iones cloruro, sulfato, bicarbonato y la sílice etc., todos ellos son intercambiados por iones hidrógeno. Sin embargo, la capacidad de intercambio de estas torres se agota cada cierta cantidad de agua tratada, por lo cual se debe realizar una regeneración con sal en grano. Estas regeneraciones se ejecutan en etapas secuenciales como son: enjuague, introducción del producto de regeneración y enjuague nuevamente. El Enjuague consiste en eliminar los sólidos acumulados en el lecho durante el proceso, se realiza introduciendo agua a contracorriente. El agua desmineralizada producida es posteriormente almacenada en un tanque para su posterior uso en los calderos de generación de vapor.

### **Equipos y maquinarias**

La máquina principal del proceso es la corrugadora. Presenta tecnología de punta; la BHS es de procedencia Alemana. Además, para la elaboración de cajas de cartón se cuenta con equipos de apoyo, los que se describen a continuación:

### Máquinas perimetrales o colaterales

- Cocina de almidón.
- Caldero de 8 Tn.
- 2 Compresores de tornillo.
- 1 Sistema contra incendio.
- 2 Montacargas a diesel de 7 Tn.
- 10 Montacargas a gas de 3 – 4 – 5 Tn.
- 2 Montacargas eléctricos de 1,5 – 2,5 Tn.

### Línea de producción directa

- 10 Portabobinas con sus respectivas correderas de rollo (ReedFeeding UFB).
- Masa corrugadora (Mono – Modul Facer MF). Esta máquina está compuesta de tres fases. Mono – Modul Facer, el Preheater Modular, Glue Unit Modular.
- Impresora o imprenta: es de origen francés (TRANSLINE 1228) y produce hasta 15000 unidades.

### **Proceso productivo**

El proceso productivo es la manufactura en sí de las cajas de cartones, desde el almacenamiento y alimentación, hasta el producto terminado.

## **Proceso de Corrugación**

Consiste en la generación de cartón corrugado a través de la ondulación del papel base y la adhesión de dos láminas de papel plano a este, dando como producto una lámina de cartón corrugado de pared sencilla y cuando existen dos corrugados y tres láminas de papel intercaladas, se obtiene el cartón corrugado de pared doble.

El proceso de corrugación consiste en los siguientes pasos:

- Alimentación, montaje y alineación de las bobinas de papel
- Elaboración del SINGLE FACE.
- Glue Machine
- Formación de la lámina de cartón corrugado
- Operaciones de Corte Slitter Scorer y Transversal.

### **Alimentación, montaje y alineación de las bobinas de papel**

La alimentación se realiza en base a los requerimientos realizados por el departamento de planificación. El proceso de alimentación consiste en identificar, ubicar y transportar las bobinas desde las bodegas hasta el corrugador.

El montaje consiste recibir las bobinas y ubicarlas en el sitio de alimentación de la máquina. Posteriormente se enhebra los diferentes papeles por los

empalmados respectivos, de acuerdo a los gramajes establecidos en la lista de cortes.



**FIGURA 2.3. BOBINAS DE PAPEL KRAFT Y LINER A SER ALIMENTADAS EN LA MÁQUINA CORRUGADORA**

Fuente: Landívar V. y Marín E., 2014

### **Elaboración del SINGLE FACE.**

Se coloca los rollos de papel en el porta bobinas, luego el papel médium es desenrollado y transportado a unas duchas de vapor para luego pasar a través de dos rodillos de corrugar, inmediatamente después de formarse las corrugaciones se aplica almidón en las puntas de las corrugaciones mediante un sistema de rodillos aplicadores.

Mientras el papel médium se está corrugando el papel liner que entra del portabobinas del otro lado se une al médium corrugado que tiene almidón en la punta de las corrugaciones, dicha unión se realiza entre el rodillo de presión y el rodillo inferior de corrugar; la temperatura presente en este punto causa la

gelanización del almidón y provoca la adhesión en estos dos papeles. Mediante la acción del vapor se logra que se plastifique el papel médium para poder corrugarlo y facilitar la penetración del almidón [12].

### **Glue Machine**

La unión de los dos papeles es conducida mediante bandas hacia arriba a un puente donde el cartón se acumula en olas y es transportado hasta la sección engomadora, donde se le aplica la goma en las crestas del corrugado o single face para unirlo al liner exterior y así formar la lámina de cartón corrugado.

### **Formación de la lámina de cartón corrugado**

Una vez engomado el single face, el cartón de cara simple se convierte en una hoja continua de cartón corrugado; siendo arrastrado por una serie de planchas calientes mediante una lona continua; con los pies depresión (pressure shoe) se aplica presión sobre la banda, contra láminas calientes permitiendo la transferencia de calor y permitiendo el pegado para formar las láminas.

### **Operaciones de Corte Slitter Scorer y Transversal.**

Al finalizar esta sección el cartón pasa por una sección de ejes transversales (triples) que contienen ruedas rayadoras y cuchillas circulares, los rayadores o ecocreadores marcan profundamente el cartón en las posiciones donde se formarán los dobleces de las solapas en las cajas terminadas, mientras que las

cuchillas circulares efectúan cortes longitudinales que representan el ancho de la lámina según las especificaciones requeridas por los clientes.



**FIGURA 2.4. FORMACIÓN DE LÁMINAS DE CARTÓN CORRUGADO**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E., 2014

Inmediatamente después de esta sección, se encuentra la cuchilla transversal que corta las láminas a lo largo conforme a las especificaciones. A partir de este momento la lámina ancha y continua del cartón se convierte en un múltiple de láminas individuales, rayadas y cortadas a la medida necesaria, para luego ser convertidas en cajas de cartón terminadas.

Finalmente las láminas terminadas son acumuladas y apiladas a una altura programada y cuando la pila llega a una altura determinada se descarga automáticamente fuera de la máquina sobre un transportador de rodillos. Las láminas se permiten reposar varias horas sobre carriles provistos, hasta que el

Departamento de Planificación programe su transformación en cajas corrugadas conforme a las especificaciones y fechas de entrega a los clientes.



**FIGURA 2.5. LÁMINAS DE CARTÓN CORRUGADO LISTAS PARA SER IMPRESAS**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E., 2014

### **Proceso de Terminado (Imprentas)**

Luego de este proceso son las máquinas impresoras, las que convierten las láminas de cartón anteriormente obtenidas en cajas corrugadas conforme a los requerimientos.

Las máquinas impresoras también llamadas convertidoras se componen de varios cuerpos, cada uno desempeña una función diferente, sin embargo la sincronización de cada uno de ellos permite convertir miles de láminas en caja terminadas en cuestión de minutos.

La empresa descrita, cuenta con 4 líneas de producción para realizar este trabajo, cada línea identificada con los siguientes nombres: HOOPER N° 1, HOOPER N° 2, MARTIN N° 1 y MARTIN N° 2.



En estas máquinas se dispone la lámina de manera que ésta no quede ni muy ajustada ni muy floja, de tal forma que no se produzca variación en el registro de impresión. El correcto montaje de pre-aislamiento permite la impresión en la lámina, de acuerdo a la tarjeta de producción.

Una vez montada la lámina, se procede a la alimentación de las tintas en el sistema impresor, previamente se deberá verificar si, la viscosidad, el color requerido y la calidad de las tintas se encuentran dentro de los parámetros especificados.

Posteriormente cada lámina pasa al CUERPO SLOTTTER, donde se realizan ranuras a la lámina de acuerdo a la tarjeta de producción; inmediatamente se practican los troqueles (en el cuerpo troquelador) de acuerdo al diseño solicitado y aprobado por el cliente; en esta etapa es importante verificar la perforación correcta.

Finalmente las láminas impresas, ranuradas y troqueladas se transportan por medio de bandas formadoras de la caja (Puente Fólder), en esta sección se engoma la aleta de la caja para su posterior pegado. La caja impresa se dirige al Puente Secador, donde se garantiza que la goma aplicada al fólder se seque y adhiera correctamente, formando la caja.



**FIGURA 2.6. PROCESO DE IMPRESIÓN, RANURA Y TROQUELADO DE LÁMINAS DE CARTÓN CORRUGADO**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E., 2014

### **Almacenamiento y despacho.**

Durante el proceso se establecen controles de calidad del producto, mediante inspecciones y ensayos que son cuidadosamente documentados, lo que permite que la fabricación de las cajas cumpla satisfactoriamente los requisitos de calidad establecidos.

Terminado el producto, es transferido a las bodegas de productos terminados donde cada diseño y cliente tiene un espacio pre-asignado; en coordinación con el cliente, las cajas son despachadas de acuerdo a la prioridad establecida en los contratos.

#### **2.4. Procesos Convencionales para el tratamiento de efluentes**

Los procesos convencionales son aquellos que combinan los sistemas químicos y biológicos para remover la carga orgánica que contienen las aguas residuales, sean estas de tipo doméstica o industrial, estos sistemas cuentan de cinco etapas o fases, las que se describen a continuación:

Pre - tratamiento: esta etapa consiste generalmente en la remoción física de objetos grandes que vienen junto al agua a ser tratada, los mismos que tienden a obstruir las tuberías, procesos como desbaste, tamizado, trituración, desarenado, separación de grasas se llevan a cabo en esta etapa.

Tratamiento primario: en esta etapa toma lugar la sedimentación por gravedad de las partículas sólidas y contaminantes adheridos, para de esta forma obtener un efluente claro, ya sea por procesos como sedimentación o cribado.

Tratamiento secundario: luego del tratamiento primario las aguas son sometidas a la digestión biológica (acción de microorganismos) a través del uso de lodos activados, filtros biológicos de lecho bacteriano que fomentan el crecimiento de

microorganismos. La eliminación de sales minerales (fósforo y nitrógeno) es baja en este proceso.

Tratamiento terciario: etapa final capaz de remover sales solubles (fosfatos y nitratos) que en procesos anteriores debido al tamaño de dichas partículas no pudieron ser removidas, en la mayoría de las ocasiones se la considera a esta etapa como complemento del tratamiento primario. En esta fase toman lugar procedimientos como precipitación, coagulación, floculación, desinfección, entre otros cuyo objetivo es la remoción de trazas ya sean estas de compuestos orgánicos, inorgánicos y metales pesados. En los procesos como coagulación y floculación que se detallarán en el acápite posterior se utilizan sustancias química coagulantes tales como sulfato de aluminio, polielectrolitos y sustancias orgánicas poliméricas.

Tratamiento de los lodos: los restos sedimentados o lodos son tratados dependiendo del grado de contaminación que estos presentan, en muchos de los casos son sometidos a radiación solar para secarlos, luego se los prensa y son entregados a gestores ambientales autorizados por los diferentes organismos de control.

#### **2.4.1. Coagulación – floculación**

Se conoce como coagulación al proceso que consiste en la neutralización o desestabilización y conversión de partículas coloidales ( $< 0.001$  a  $0.1$  nm) y

emulsiones (0.001 a 0.1 nm) a pequeñas partículas coaguladas (0.1 a 1 nm), mediante la dosificación de reactivos químicos (coagulante) y agitación vigorosa.

Los químicos comúnmente utilizados en este proceso son las sales de aluminio (sulfato de aluminio, aluminato de sodio), sales de hierro (cloruro férrico, sulfato férrico y ferroso), policloruro de aluminio así como agentes neutralizantes para el control del pH.

El proceso de floculación consiste en la coalescencia o aglomeración de partículas coloidales o materia suspendida físicamente o coagulada químicamente, las mismas que presentan un tamaño sub-microscópico, para así lograr formar otras partículas de mayor tamaño y fácil decantación las que son denominados flóculos los mismos que tienden a ser higroscópicos. Entre los químicos utilizados en este proceso se encuentran los hidróxidos metálicos y los polieléctrolitos orgánicos y polímeros de alto peso molecular.

Para poder llevar a cabo estos procesos a escala industrial es necesario realizar a escala de laboratorio un test o prueba de jarras en la que con ayuda de reactores de un volumen y velocidad de agitación específica y muestras de agua residual a tratar se determina:

- Los reactivos adecuados (coagulante y floculante) y sus respectivas dosis.
- Tiempo de mezcla rápida y de mezcla lenta y su pH óptimo de operación
- Velocidad y tiempo de sedimentación o flotación
- Volumen de lodos generados así como su concentración

Es importante indicar que los procesos de coagulación y floculación van de la mano realizándose uno posterior a otro, es por ello que los equipos utilizados se instalan generalmente uno después del otro, utilizándose generalmente los siguientes:

- Reactor de mezcla rápida (coagulador), agitación vigorosa, tiempo de reacción de 2 a 3 min con sulfato de aluminio y de 6 a 10 min si se utiliza cal, la dosificación del coagulante se debe de realizar conforme a lo obtenido en las pruebas de jarras realizadas de forma experimental.
- Reactor de mezcla lenta (floculador), agitación moderada para no destruir los flóculos pero necesaria para mantener contacto partícula – reactivo y sólidos en suspensión. El tiempo de retención tiende a ser de 15 a 20 minutos y la dosificación estimada es de 0.5 a 2.0 mg/l.
- Decantador (sedimentador), reservorio donde se deposita el agua residual que pasó por los procesos de coagulación y floculación, en éste

a una velocidad específica se sedimentan los flóculos para que posteriormente estos puedan ser retirados del agua tratada.

#### **2.4.2. Adsorción**

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase [13].

Dentro del proceso de adsorción intervienen un compuesto o sustancia que se absorbe a la que se le da el nombre de adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción la que se denomina adsorbente.

Según la atracción entre el adsorbato y el adsorbente se distinguen tres tipos de adsorción:

- Adsorción por intercambio
- Adsorción física o fisisorción
- Adsorción química o quimisorción

Adsorción por intercambio.- Es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia (adsorbato) se concentran en una superficie (adsorbente) que se halla cargada eléctricamente con signo contrario a los iones del adsorbato. La carga del ion es el factor determinante para la adsorción de intercambio, en el caso de iones iguales en varios factores pero uno con mayor carga que otro, siendo el que posee mayor carga el que será adsorbido. En tanto que para adsorbatos

con igual carga, el tamaño molecular denominado también como radio de solvatación determinará el orden de preferencia para la adsorción.

Adsorción física o fisisorción.- Este tipo de adsorción tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals, en este proceso el adsorbato no se encuentra fijo en la superficie del adsorbente sino que tiene movilidad en la interfase. Al ser una unión bastante débil ésta puede romperse por cambios en parámetros como la temperatura, presión o concentración [13].

Adsorción química o quimisorción.- Este proceso se lleva a cabo cuando existe una interacción química entre una molécula del adsorbato y la superficie del adsorbente, en este tipo de adsorción las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente.

En lo que respecta a los adsorbentes de acuerdo a las características que estos presentan, son materiales altamente porosos, teniendo lugar la adsorción en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros. Los adsorbentes industriales poseen una estructura muy compleja que consiste en diferentes formas y tamaño del poro, de acuerdo lo indicado con la IUPAC la porosidad se clasifica en tres grupos: los microporos que constan de un diámetro menor a 2



nm, los mesoporos que constan de un diámetro entre 2 y 50 nm, y los macroporos con un diámetro mayor a 50 nm.

Gracias a su fácil operación, el proceso de adsorción se ha usado ampliamente para el tratamiento de aguas residuales, siendo un método eficaz para la descontaminación de la misma, los diferentes tipos de adsorbentes tienen orígenes químicos, biológicos o naturales los cuales han mostrado ser efectivos para remover los contaminantes de las aguas residuales, entre las ventajas que poseen estos procesos se detallan las siguientes:

- Mínimo impacto ambiental
- Bajo costo y fácil disponibilidad del adsorbente
- Bajos costos de operación
- Facilidad de operación en comparación con otros procesos
- Habilidad para remover contaminantes complejos que generalmente no son posibles de remover con otros métodos.

#### **2.4.2.1. Balsa**

El árbol de balsa, especie vegetal de nombre científico *Ochroma pyramidale* perteneciente a la familia Malvaceae, es un árbol de amplia distribución natural que se extiende a lo largo de América Central y del Sur (desde el sur de México

hasta Bolivia), siendo el Ecuador el país de donde se obtiene el 95 % de la cosecha mundial [14 - 15].

El hábitat en donde se desarrolla esta especie son las laderas y sitios abiertos, claros de bosques y orilla de caminos, considerándose una especie indicadora de climas húmedos se la encuentra generalmente a lo largo de ríos, áreas cuya temperaturas dependiendo su etapa estacional se encuentran en un rango de 22°C a 27°C y cuya precipitación anual ronda los 1300 mm aproximadamente, no sobreviviendo a heladas [14].

La balsa demanda una rica provisión de nutrientes y un suelo bien drenado, se reporta que los árboles de balsa mueren con facilidad debido a las inundaciones. La balsa coloniza suelos arcillosos, margosos y limosos. Crece en terrenos apropiados, no muy profundos; derivados de materiales calizos, metamórficos e ígneos, no tolerando así los suelos de alta salinidad. Entre los sitios que son colonizados frecuentemente por esta especie se encuentran: los aluviones nuevos, relleno de construcción, siembras abandonadas, áreas severamente quemadas y claros causados por la caída de árboles [19].

Es un árbol que alcanza los 30 m de altura y 70 cm de diámetro a la altura del pecho (DAP), posee un tronco recto y cilíndrico con raíces tubulares pequeñas (contrafuertes) en los troncos grandes, su corteza externa es de color gris y lisa,

mientras que su corteza interna es de color crema amarillento o rosado, cambiando de pardo a rosado y fibrosa, posee una copa amplia y redondeada de gran tamaño, sus hojas son simples, alternas, pentalobuladas, grandes, pubescentes por el envés. En lo que respecta a las flores presentan una forma acampanada y estriadas son de color blanco verdusco de alrededor de 12 cm de largo y de 7 a 10 cm de ancho las cuales crecen como flores únicas en pedúnculos gruesos cerca del final de las ramas, mientras que los frutos son cilíndricos de color marrón oscuro de 30 cm de largo y 2.5 a 4 cm de ancho [16-17].

Los árboles de balsa poseen una tasa de crecimiento extremadamente rápida, y tiene la capacidad de concentrar en el tallo la mayoría de la energía asignada a la producción de madera mediante la producción de pocas ramas y de hojas grandes y sencillas con pecíolos en forma de ramas [18].

Entre las características que posee esta madera se pueden describir las siguientes:

- Color blanco grisáceo, pálida con lustra sedosa
- Poros dispersos y gruesos pero no numerosos, cuando se realizan cortes longitudinales los poros aparecen con un color ligeramente café.

- Posee un peso específico variable con valores que fluctúan entre 0.05 y 0.014 con un promedio de 0.12.
- Alta flotabilidad, puede soportar hasta 800 kilos por m<sup>3</sup>.
- El coeficiente de conducción calórica depende directamente del peso específico, mientras más liviana la madera mayor cantidad de aire en su interior, por lo tanto su coeficiente es menor.
- Posee extraordinarias propiedades mecánicas en comparación con otras maderas, presentando porcentajes de compresión bajos en comparación a otras maderas, esto debido a que es muy liviana.
- Posee una humedad al estar recién cortada dentro de un rango que va del 20 al 40%, la que para ser exportada no debe sobrepasar el 10%. El secado se lo puede realizar en secadoras de madera o aplicado el secado al aire libre.
- Es susceptible al ataque de termitas, perforadores marino y hongos, lo que hace que esta sea poco durable, por lo que el secado al horno y el uso de diversos productos químicos ayuda a que ésta perdure.
- Presenta un contenido de lignina relativamente bajo (26.5%) y un contenido de ceniza alto (2.12%) lo que no es usual en las maderas [14].

- Se puede cortar y cepillar con facilidad haciendo uso de herramientas cortantes, afiladas, delgadas y agudas; caso contrario si éstas no presentan estas características se desmorona [14].
- Se puede encolar satisfactoriamente, siendo el encolado la manera más usual para lijar la balsa [14].
- Se lija con facilidad y puede ser teñida y barnizada satisfactoriamente, aunque es muy absorbente por lo que es necesario previamente emporarla a fin de emplear menos material e impedir que incrementen los respectivos costos [14].

En lo que respecta a su utilización, ecológica y comercialmente, el árbol de balsa es de gran importancia. Para el primer caso el nutritivo néctar de las flores sirve de alimento a muchas especies como pequeños mamíferos aves e insectos, los que al alimentarse de éstas llenan su cara de polen y lo transportan a otros individuos de balsa cercanos como producto de la polinización. En la importancia industrial destaca el material algodonoso que es utilizado para la fabricación de almohadas, flotadores y salvavidas. Al igual que es utilizado como material aislante masivo y libre de fuerzas electrostáticas en barcos para transporte criogénicos. En proyectos de reforestación es ideal para recuperar suelos degradados [14].



**FIGURA 2.7. ÁRBOL Y TRONCO DE Balsa, OCHROMA PYRAMIDALE**

**Fuente:** Euronew S.A.

#### **2.4.2.2. Palma o Palmera Canaria**

La palmera canaria, de nombre científico *Phoenix Canariensis*, es una especie endémica de las Islas Canarias, que se encuentra en mayor o menor medida en todas las islas mayores del archipiélago de manera aislado o formando palmerales. Es una monocotiledónea arborescente de larga vida (hasta 200 años), perteneciente a la familia de las Aracaceae (Palmae) y como todas las trece especies descritas del género *Phoenix*, es dioica, presentando de esta forma un pie masculino y otro femenino, que se diferencian únicamente en la morfología de su inflorescencia [20].

En su lugar de origen, el hábitat natural de las palmeras son lugares de clima cálido y árido, con suelos bien drenados, no soportando bien ni las heladas ni los suelos encharcados, aunque es indiferente edáfico, soportando tanto suelos

calcáreos como silíceos. Respecto a la floración, ésta como otras palmeras, siempre está verde, aunque renueva sus largas hojas periódicamente, dejando cicatrices progresivamente más altas, a la vez que salen nuevos brotes en la parte central del eje. Florece en primavera y sus frutos maduran a finales del otoño [21].

La palma canaria, no es propiamente un árbol, ya que carece de ramas, naciendo sus hojas (llamadas palmas) directamente del eje principal que hace de “tallo”, además de que la savia circula por el centro y no por los lados como los demás árboles. Aun así, se lo incluye como árbol por su porte, descartando así la única palmera autóctona de la Axarquía, el palmito (*Chamaerops humilis*), que rara vez desarrolla un tronco [21].

Entre las características estructurales que presentan dichas especies se tienen las siguientes:

- Tronco recto, columnar, relativamente grueso (60-80 cm de diámetro, y en ocasiones más de 1 metro), rara vez doblado, que puede alcanzar una altura de hasta 20 m en buenas condiciones, sin retoños en su base [22].
- Copa densa 60 a 100 hojas, las hojas o palmas, presentes únicamente en el ápice del tallo, de color verde intenso, largas, arqueadas, anchas y flexibles, pinnadas, con numerosos segmentos induplicados (doblados

hacia el haz), los inferiores cortos, rígidos y punzantes y los intermedios miden de 40-50 cm [21].

- Frondes de hasta 7 metros de altura, los que presentan hasta 150 folíolos subcoriáceos y flexibles, los mismos que se convierten en espinas cortas y rígidas de color amarillento hacia la base de la hoja [22].
- Flores tanto masculinas como femeninas se presentan en inflorescencias, en pániculas, densas de color blanquecino, de hasta 1.5 metros de largo. La inflorescencia masculina es más cerrada y corta, asemejándose a la cola de un caballo, mientras que la inflorescencia femenina es más abierta y los espádices más largos [20].
- Los frutos (támaras o támara), son carnosos, tipo drupa, llamado dátil, pequeño, de 1-2,3 cm de largo y con mucho hueso endurecido en relación a la carne (a diferencia de la palmera datilera), formando una semilla solitaria. Son de color verde, aunque cuando maduran presentan un color amarillo [20].

Desde el punto de vista ecológico, las palmeras constituyen un excelente hábitat para muchas especies de la avifauna Canaria, siendo sus támara alimento de mirlos y cuervos, mientras que los que caen al suelo son alimento de ratas y ratones de igual forma éstas suelen ser lugares de nidificación de rapaces como el cernícalo, búho y la lechuza [22].



En lo que respecta a los usos que se le da a esta especie, se encuentra los siguientes:

- Uso ornamental, apreciada en municipios turísticos del litoral español, donde ésta trata dar un poco de exotismo o africanismo para el turista [20].
- Los frutos llamados támara se utiliza como alimento de ganado, debido a que presenta poca carne y es amargo [21, 22].
- De su semilla se obtiene una grasa comestible, el aceite de palma [21].
- De su savia se obtiene miel de palma, usada en repostería, y que mediante la fermentación de ésta puede dar lugar a un licor [21].
- Las inflorescencias al igual que las hojas de la palmera son usadas como escobas, y para elaborar sogas, canastos y esteras [22].
- Su tronco en la antigüedad era utilizado para construir casa, actualmente se emplean como colmena para la elaboración de bancos y taburetes, más industrialmente es muy poco utilizada [23].



**FIGURA 2.8. PALMA CANARIA, PHOENIX CANARIENSIS**

**Fuente:** Dr. D. Miguel Ángel González Pérez “Caracterización Molecular de la Palmera Canaria (Phoenix canariensis) como base para su conservación”

#### **2.4.2.3. Palma Ecuatoriana**

La Palma Ecuatoriana de nombre científico *Parajubaea Cocoides*, es una especie distribuida en los andes del Ecuador y en el sur de Colombia, creciendo entre los 2500 a 3000 m.s.n.m, no siendo adecuada para los trópicos [24].

Es una especie de tipo ornamental que se encuentra en calles y avenidas de las ciudades antiguas de los Andes en el Ecuador y al sur de Colombia, son resistentes al frío ya que se ha constatado que puede superar temperaturas mínimas de unos cuatro a cinco grados bajo cero [25].

Entre las características que presentan en su estructura dichas especies se detallan las siguientes:

- Pertenece a las palmas solitarias monoicas
- Posee una altura de 12 a 16 metros de altura
- Presenta un tallo alto, de color café grisáceo y liso que alcanza los 45 cm de diámetro.
- Su copa es globosa con hojas pinnadas, arqueadas de 3 – 3.6 m con peciolo de 90 cm, en las palmas maduras esta copa llega a medir de 4.5 - 6 metros de ancho.
- Inflorescencia interfoliar pedunculada de color anaranjado con 15 a 17 estambres.
- Frutos comestibles de 4 a 5 cm de largo, ovoides, lisos y café – verdosos.
- Endocarpo rígido de color negro y de 6 a 7 mm de espesor el mismo que posee de 1 a 2 semillas de 1.4 cm de diámetro.

Desde el punto de vista ecológico, las palmeras de este tipo tienen las siguientes funciones [25].

- Captación de partículas en suspensión
- Captación de dióxido de carbono CO<sub>2</sub>
- Control de erosión y estabilidad de taludes
- Enriquecimiento del suelo
- Regulador climático y de temperatura
- Provisión de nicho y hábitat

- Protección de cuencas y cuerpos de agua

En lo que respecta a los usos que se le da a esta especie, se encuentra los siguientes [26–27- 28]:

- Tronco se utiliza para tallar utensilios domésticos y para la construcción de puertas y ventanas.
- Frutos consumidos maduros y crudos por los lugareños, siendo también utilizados en la preparación de una bebida fermentada (chicha).
- Las fibras foliares son aprovechadas para varios fines: tejido de diferentes calidades de sogas y cuerdas, también son ensambladas para cojines y colchones.
- Las hojas y folíolos son tejidas en abanicos y cestos.
- El endosperma es comestible y se vende a menudo en mercados locales y en ocasiones se fabrican botones con el endocarpo duro.



**FIGURA 2.9. PALMA ECUATORIANA, PARAJUBAEA COCOIDES**

**Fuente:** Manual Verde - Jardín Botánico de Bogotá “José Celestino Mutis”

#### **2.4.2.4. Tinta Azoicas**

Los colorantes son sustancias orgánicas fluorescentes o de color intenso que imparten color a una sustancia incolora, o bien, a un sustrato por medio de una absorción selectiva de luz [29].

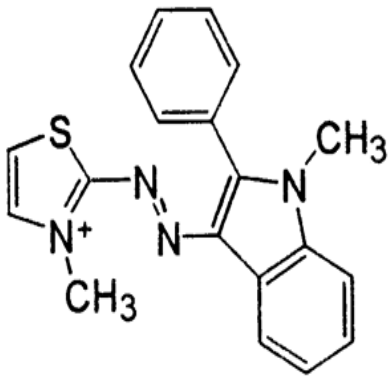
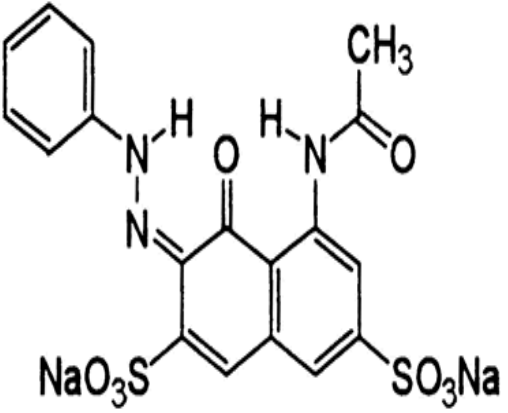
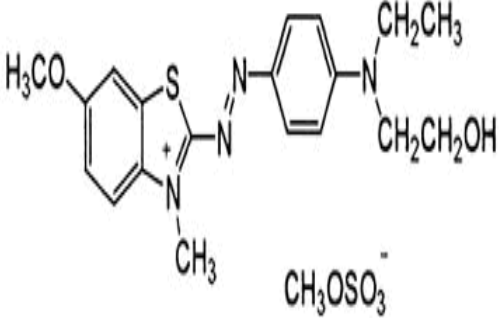
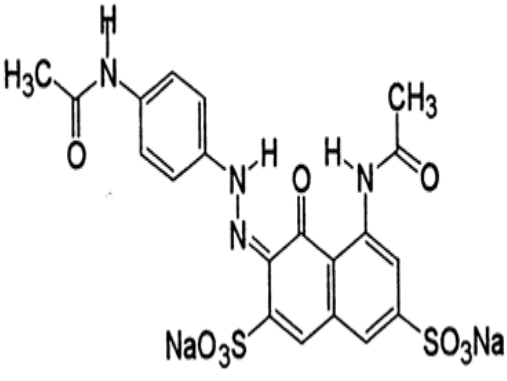
Las moléculas de los colorantes están constituidas por tres grupos funcionales, el cromóforo responsable de la absorción de la luz y quien otorga la propiedad de color a las moléculas; los auxocromos que le permiten obtener la afinidad por el sustrato y a su vez intensifican el color y por último el solubizador que da la afinidad a solventes diversos y está dado por la presencia de iones como  $-\text{SO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_2^-\text{NH}_2^+$ , entre otros [30].

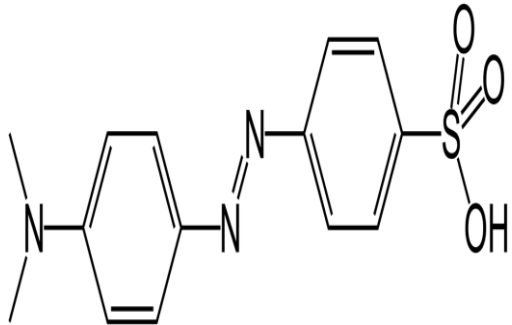
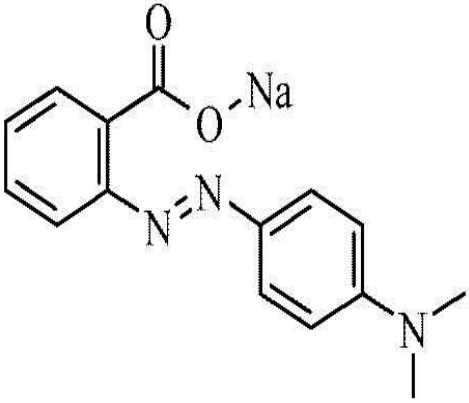
Las tintas azoicas o también conocidas como *azo dyes* por su nombre en inglés son el grupo de colorantes orgánicos sintéticos más numeroso y variado, los mismos que son utilizados frecuentemente en las industrias textil, gráfica, alimenticia y cosmética cuya aplicación depende del proceso de teñido o estampado [31].

El grupo funcional azo, se encuentra constituido por dos átomos de nitrógeno unidos mediante una doble ligadura,  $N=N$ , siendo este grupo funcional el grupo cromóforo que cumple la función de impartir color al producto. En la composición de los colorantes, este grupo azo puede estar presente una o más veces dentro de la estructura molecular del compuesto. De la gran gama de colorantes azo sintéticos, se distinguen cuatro familias: los mono-azoicos, con un grupo azo; los di-azoicos, con dos grupos azo; los tri – azoicos con tres grupos azo y los poli-azoicos con cuatro o más grupos azo. De igual forma según su estructura molecular y propiedades específicas pueden ser colorantes azo ácidos, básicos, dispersos, directos y reactivos [29].

Para efectos de la caracterización del sustrato vegetal como parte de esta tesis de grado se hizo uso de seis tintes azoicos entre ácidos básicos y metílicos cuyos nombres y estructuras se presentan en la Tabla V., los mismos que a su vez de acuerdo a la carga que poseen se encuentran dentro del grupo de catiónicos y aniónicos.

**TABLA V. TINTES AZOICOS UTILIZADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO VEGETAL**

| TINTES BÁSICOS   | TINTES ÁCIDOS  |
|--|--|
|  <p style="text-align: right; margin-right: 20px;"><math>\bar{\text{Cl}}</math></p>             |    |
| <p style="text-align: center;">Basic Red (Rojo Básico)<br/>Catiónico</p>   | <p style="text-align: center;">Acid Red (Ácido Rojo)<br/>Aniónico</p>                |
|  <p style="text-align: right; margin-right: 20px;"><math>\text{CH}_3\text{OSO}_3^-</math></p> |  |
| <p style="text-align: center;">Basic Blue (Azul Básico)<br/>Catiónico</p>  | <p style="text-align: center;">Violet Acid (Violeta Ácido)<br/>Aniónico</p>          |
| <p><b>TINTES METÁLICOS</b></p>   |  |

|   |  |
|---|--|
|  |  |
| <p>Methyl Orange (Anaranjado metílico)<br/>Aniónico</p>                           | <p>Methyl Red (Rojo metílico)<br/>Aniónico</p>                                     |

**Elaborado por:** Landívar V. y Marín E., 2014

En lo que respecta a su degradación, estos presentan dificultad al llevar a cabo la misma. Generalmente los efluentes que en cuya composición cuentan con este tipo de tintes son sometidos a tratamientos tales como adsorción, neutralización, coagulación, degradación química, degradación fotocatalítica, ozonación, filtración por membrana e intercambio iónico, produciendo efluentes de buena calidad pero a un elevado costo.

Como otro tipo de tratamiento se considera al de tipo biológico, el mismo que resulta más económico, más tiende a ser resistente a la aplicación de éste en un medio aeróbico, mientras que en condiciones anaeróbicas este tipo de colorante sufre una reducción produciendo aminas aromáticas las cuales son recalcitrantes en este tipo de sistemas por lo que requieren posteriormente



condiciones aeróbicas para su degradación, es por ello que al aplicar el tratamiento biológico se requiere primero de una etapa anaeróbica y luego de una etapa aeróbica para lograr se lleguen a mineralizar las aminas [29 - 31].

#### **2.4.3. Filtros Biológicos de lecho vegetal**

Los filtros biológicos o biofiltros son columnas rellenas de sólidos porosos también denominado medio o lecho filtrante, los que cumplen la función de excluir los compuestos orgánicos mediante un proceso biológico, en el caso del tratamiento de aguas residuales esto significaría disminuir la concentración de la carga orgánica presente en éstas.

El proceso consiste en acondicionar el medio poroso o también denominado lecho filtrante mediante la realización de un lavado con agua residual doméstica que presente un alto índice de bacterias y posteriormente dejar que estos microorganismos se adapten a su nuevo hábitat, se adhieran al sustrato y logren formar una película bacteriana o biopelícula por donde deberá pasar el agua residual que se la someterá a este tratamiento.

Los filtros biológicos son utilizados para tratar efluentes que contengan elevadas concentraciones de carga orgánica, teniendo como limitante que éstas a su vez presenten alta carga de sólidos suspendidos, por ello es importante que previo a este proceso se realicen pre tratamientos en donde se elimine la mayor cantidad

de sólidos suspendidos que en la mayoría de los casos provocan la rápida saturación del medio filtrante.

Dentro de los materiales utilizados como lecho o medio filtrante se encuentran aquellos que presentan características minerales tales como: arena, grava, arcilla y zeolita de tipo natural siendo esta última efectiva para la adsorción de colorantes catiónicos debido a sus características de intercambio mientras que muestran baja capacidad de adsorción de colorantes aniónicos.

En investigaciones recientes se ha utilizado sustrato de diferentes especies vegetales como medio filtrante con el objeto de determinar sus características de adsorción y el porcentaje de remoción de materia orgánica en el efluente a ser tratado, entre los sustratos vegetales que se han utilizado se encuentran: paja, hojas de café, raíces de berenjena, entre otras [29-31- 33]. Mientras que para efecto de esta tesis de grado se ha trabajado con especies vegetales como aserrín de balsa y picado de palmera, cuya caracterización y resultados obtenidos se muestran en capítulos posteriores.

## **2.5. Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAOs)**

Se denominan técnicas avanzadas de oxidación (TAOs) a los procesos fisicoquímicos no convencionales cuyo objetivo principal es la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo  $\text{OH}^{\bullet}$ ,

especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial redox (2.80 eV), con la finalidad de la remoción específica de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales, lo cuales no se logran eliminar mediante la aplicación de técnicas de tratamiento convencionales para aguas encontradas en las estaciones depuradoras de aguas residuales [34-35].

En la mayoría de los casos estas técnicas han demostrado altos niveles de eficiencia [36]. Como todo proceso, luego de su aplicación y posterior obtención de resultados, se observan y determinan ventajas que aumentan la confiabilidad de la metodología que fue aplicada y desventajas que permiten a través de posteriores estudios encontrar soluciones efectivas. Entre las ventajas y desventajas que presenta la bibliografía consultada se presentan las siguientes, descritas en la Tabla VI.

**TABLA VI. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS TAOs**

| <b>Ventajas</b>  | <b>Desventajas</b>   |
|--|--|
| Se emplean reactivos a baja concentración para el respectivo tratamiento [36]. | Las TAO's se desarrollan en sistemas de tratamiento por lotes (instalaciones industriales pequeñas) [37]. Sin embargo, la alta eficiencia de estas técnicas permite emplear reactores relativamente pequeños que podrían ser |

|   |   |
|---|---|
|   | ubicados en espacios reducidos.   |
| La formación de subproductos es mínima, y en caso de formación de estos poseen una baja concentración [38]. | Elevado coste operacional por los altos requerimientos tanto de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como de hierro $Fe^{+2}$ , utilizados en el proceso Fenton (técnica no fotoquímica) [39].  |
| El contaminante es transformado químicamente y cambia de fase [38].   | El proceso Fenton no es capaz de lograr una completa mineralización de todos los contaminantes orgánicos, pero sí un incremento de la biodegradabilidad. Algunos de los compuestos identificados como resistentes a la reacción Fenton son: ácidos orgánicos de cadena corta (acético, oxálico, fórmico, maleico y fumárico), algunos aldehídos, cloroformo y acetona [41]. |
| El proceso es útil en la remoción de contaminantes refractarios inmunes a procesos biológicos [42].         | El proceso requiere un estricto control del pH [41].  |
| Es empleado para disminuir la concentración de compuestos formados en pre-tratamientos alternativos [42].   | En el proceso foto-Fenton, cuando se emplean lámparas UV como fuente de radiación, implica un aumento de los costes [41].   |
| Posee un tiempo de reacción corto en comparación con otros métodos de tratamiento                           |   |

|   |  |
|---|--|
| convencional.   |  |
| Eliminación en forma total del color de efluentes que presentan una matriz fuertemente coloreada [44].  |  |
| Reducción significativa del olor del efluente en tiempos cortos luego de aplicación de los reactivos químicos y radiación UV.   |  |
| Luego de la aplicación de químicos y de la radiación UV (Proceso Foto – Fenton) no es necesario la adición de otro desinfectante debido a que los coliformes (bacterias) presentes son eliminadas en menos de dos horas [45]. |  |

Las TAOs pueden considerarse como fotoquímicas o no fotoquímicas, dicha clasificación se presenta en la Tabla VII.

**TABLA VII. CLASIFICACIÓN DE LAS TAOs UTILIZADAS EN TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.**

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

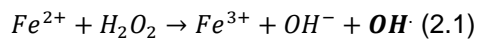
**Elaborado por:** Landivar V, Marín E.

Para efecto de esta tesis de grado del grupo de TAOs presentado, se ha considerado la aplicación de los procesos Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}$ ) como una técnica no fotoquímica y el Foto – Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}/UV$ ) como una técnica fotoquímica

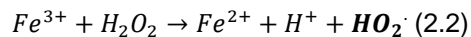
donde la incidencia de luz ultravioleta cumple un papel importante, estos procesos se describen en los apartados posteriores.

### 2.5.1. Proceso Fenton

El proceso Fenton surge como una alternativa de tratamiento para una amplia variedad de efluentes industriales. Este proceso se caracteriza por la generación del radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), estos se producen debido a la descomposición catalítica del  $\text{H}_2\text{O}_2$  por acción del ion  $\text{Fe}^{+2}$  en medio ácido, éste ion se forma a partir del  $\text{FeSO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  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) [46], siendo estos los reactivos que hacen posible se lleve a cabo este proceso [39].



De igual forma el  $\text{Fe}^{3+}$  que se produce en la reacción 2.1 puede reaccionar con el excedente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente en la reacción, logrando de esta forma regenerar el  $\text{Fe}^{2+}$  y permitiendo así que el proceso llegue a ser sostenible.

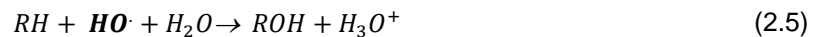
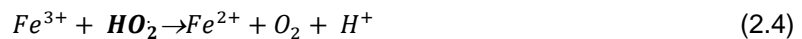
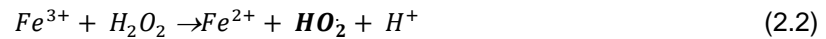
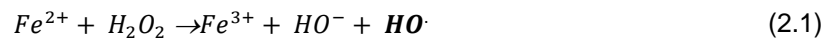


En la reacción 2.2 se observa la formación del radical hidroperoxilo ( $\text{HO}_2\cdot$ ) considerado también un compuesto oxidante.

Son los radicales  $\text{OH}\cdot$  y  $\text{HO}_2\cdot$  los encargados de degradar la materia orgánica presente en el efluente industrial, la misma que experimenta una fuerte

oxidación que conduce a la eliminación del olor y color característicos de éste, al igual que bacterias y otros microorganismos peligrosos que puedan estar presentes.

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 hidrógeno [39].

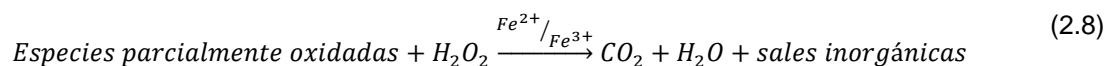


Del mecanismo descrito, la reacción (2.1) es rápida y casi espontánea; mientras que la reacción (2.2) es lenta y endotérmica, lo cual en muchas ocasiones es un problema a la hora de regenerar los iones  $Fe^{2+}$ .

La eficiencia del proceso se ve influenciada por el pH y las concentraciones de los reactivos  $Fe^{2+}$  y  $H_2O_2$ . La mayor actividad catalítica se presenta a pH en



torno a 3 debido a que a valores superiores el hierro precipita. En lo que respecta a los reactivos, se debe de considerar que al aumentar la dosis inicial de  $Fe^{2+}$  se incrementa la velocidad de reacción mientras que la dosis de  $H_2O_2$  determina la extensión de la reacción, es decir el grado de mineralización, que consiste en la oxidación del contaminante (materia orgánica) a compuestos inorgánicos principalmente  $CO_2$  y  $H_2O$ . En el caso de que la materia orgánica presente compuestos orgánicos sustituidos su oxidación generaría sales inorgánicas. De forma resumida el proceso se puede expresar como se describe en las ecuaciones 2.7 y 2.8, [39 -46].



Es importante considerar que no todos los compuestos químicos pueden ser oxidados por las reacciones de Fenton, es por ello que el conocimiento de la naturaleza del efluente y su composición química se deben de considerar para la aplicación del mismo [47]. Por otro lado, en lo que respecta a aquellos compuestos orgánicos que si pueden ser degradados por medio de las reacciones Fenton, se debe de considerar que la alteración de las condiciones normales como la temperatura, pH y concentración del catalizador dependerá de la composición y toxicidad que presentes estos, por lo que la bibliografía

recomienda se lleven a cabo análisis de dicha muestras antes, durante y después de aplicar el proceso con el objeto de identificar intermediarios que son refractarios al tratamiento [48].

La Tabla VIII presenta la lista de familias de compuestos orgánicos que sí pueden ser oxidados con las reacciones de Fenton [47].

**TABLA VIII. COMPUESTOS ORGÁNICOS SUSCEPTIBLES DE OXIDACIÓN MEDIANTE LAS REACCIONES DE FENTON.**

|                   |                  |                  |                  |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|
|                   | Cadena abierta:  | Mono-sustituido: | Poli-sustituido: |
| <b>Ácidos</b>     | Fórmico          | Láctico          | Glucónico        |
|                   | Propiónico       | Málico           | Tartárico        |
|                   | Cadena abierta:  |                  | Poliolios:       |
| <b>Alcoholes</b>  | Metanol          | Cíclicos:        | Etilenglicol     |
|                   | Etanol           | Fenil metanol    | Glicerol         |
|                   | Isopropanol      | (Bencílico)      | Propilendiol     |
|                   | Tert- Butanol    |                  |                  |
|                   | Cadena abierta:  |                  | Sustituidos:     |
| <b>Aldehídos</b>  | Formaldehido     | Cíclicos:        | Tricloro         |
|                   | Acetaldehído     | Benzaldehído     | Acetaldehído     |
|                   | Isobutiraldehído |                  |                  |
|                   | Glioxal          |                  |                  |
|                   | Monocíclicos:    | Policíclicos:    | Sustituidos:     |
| <b>Aromáticos</b> | Benceno          | Tolueno          | Clorobenceno     |
|                   | Fenol            | Xileno           | Clorofenoles     |

|               |                                  |           |                                  |
|---------------|----------------------------------|-----------|----------------------------------|
|               | Hidroquinona                     |           | Trinitrotolueno                  |
|               |                                  |           | para-Nitrofenol                  |
| <b>Aminas</b> | Cadena abierta:                  |           | Derivados:                       |
|               | Di etil amina                    | Cíclicos: | Ácido etilen                     |
|               | Dimetil-formamida                | Anilina   | dinitrilo tetracético            |
|               | n-Propilamina<br>Propilendiamina |           | Explosivos (RDX o<br>Aciclonita) |

**Elaborado por:** Landivar V, Marín E.

En cuanto a las ventajas de este proceso se pueden anotar las siguientes:

- La aplicación de la reacción Fenton como oxidante para el tratamiento de aguas residuales es atractiva debido, por un lado, a la abundancia y no toxicidad del hierro y, por otro lado a la facilidad de manejo de  $H_2O_2$  y su descomposición en productos inocuos para el medio ambiente [39].
- No existe la necesidad de suministrar energía para activar el peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$ , pudiéndose trabajar de esta manera a presión atmosférica y temperatura ambiente [39].
- Si existe un incremento en la temperatura, el calor de oxidación permite alcanzar una mayor velocidad de reacción y disminuir el tiempo necesario para lograr el rendimiento óptimo de reacción [49].

En lo que respecta a las desventajas se detallan las siguientes:

- Altos requerimientos de peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$ , lo que eleva el coste operacional del proceso [39].
- Generación de importantes volúmenes de  $Fe(OH)_3$  tras la etapa de neutralización debido a los altos requerimientos de hierro. Esto puede resolverse mediante la aplicación de un post-tratamiento biológico al efluente final, reduciendo la toxicidad y aumentando la biodegradabilidad, logrando así minimizar el consumo de  $H_2O_2$  [39-47].

### 2.5.2. Proceso Foto Fenton

Este proceso, consiste en la combinación de la reacción Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) con radiación ultravioleta visible – UV colaborando de esta forma en la fotoxidación de la materia orgánica. Esta radiación lumínica permite la excitación de las especies  $Fe^{3+}$  hidratadas durante el proceso Fenton (reacción 2.9), que por la transferencia de un electrón genera un radical hidroxilo adicional, regenerando el ion  $Fe^{2+}$  principal responsable de la descomposición del peróxido de hidrógeno en el proceso Fenton (reacción 2.10) [39].



La energía para producir esta reacción no es muy elevada, llevándose a cabo con una radiación lumínica de una longitud de onda muy cercana a la de la luz solar, entre 275 y 375 nm [39-50].

El tiempo requerido de exposición a la luz UV es inversamente proporcional a la intensidad de la luz que penetra en el fluido, teniendo en cuenta la capacidad de adsorción del fluido y la dispersión de la luz debido a la distancia [49]. Este tiempo de exposición es importante para asegurar el buen desempeño del proceso, el mismo que depende del tipo de fluido a tratar y de los tipos de microorganismos presentes en éste.

En lo que respecta al pH, las reacciones Foto Fenton no son la excepción en la dependencia a este parámetro, la bibliografía indica que el rango óptimo de operación es de 2 a 3 [52].

El proceso Foto-Fenton al igual que el proceso Fenton es considerado una reacción homogénea, es donde se requiere una concentración de sales de hierro muy elevada, motivo por el cual es necesario incluir etapas posteriores de eliminación y recuperación de hierro disuelto mediante la aplicación de procesos convencionales de tratamiento o tratamientos biológicos.

### 2.5.3. Parámetros que influyen en los procesos avanzados de oxidación

#### Fenton y Foto Fenton

- **Efecto del pH**

Los procesos Fenton y foto-Fenton, tienen una actividad catalítica máxima a un pH de 2,8 aproximadamente. El pH influye en la generación de radicales hidroxilo y por ello, en la eficiencia de la oxidación. Para valores del pH por encima de 4, la degradación disminuye drásticamente debido a la precipitación del hierro  $\text{Fe}^{+2}$  en forma de hidróxido de hierro  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [53].

En el caso de valores de pH excesivamente bajos (<2.0), se produce la formación de  $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$  a partir del  $\text{Fe}^{+2}$ , reaccionando este compuesto muy lentamente con el peróxido de hidrógeno  $\text{H}_2\text{O}_2$  obstaculizando la generación del radical  $\text{OH}\cdot$ , provocando además la disminución del coeficiente de adsorción de los complejos de hierro [41].

En lo que respecta al  $\text{Fe}^{+3}$  a pH bajos, aparece como  $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$  siendo mucho menos efectivo en la producción de radicales  $\text{OH}\cdot$ . Es por ello que este tipo de reacciones requiere de un riguroso control de pH [41].

- **Relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$**

La dosis de peróxido de hidrógeno  $\text{H}_2\text{O}_2$  influye fundamentalmente sobre la eficiencia del proceso, mientras que la concentración de hierro Fe afecta a la

cinética de reacción. Tanto la eficiencia como la velocidad de reacción tienden a aumentar con la concentración de reactivos. Sin embargo, un exceso de hierro da lugar a la disminución de la eficiencia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas como la formación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  que tiende a precipitarse ocasionando a la vez turbidez de la disolución lo que dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso foto-Fenton de ser el caso, o a la reacción del  $\text{Fe}^{2+}$  con radicales hidroxilo  $\text{OH}\cdot$  [41].



En lo que respecta al peróxido de hidrógeno  $\text{H}_2\text{O}_2$ , un exceso del mismo podría dar lugar a la auto-descomposición de éste en oxígeno y agua, por recombinación con radicales hidroxilo, tal como se presenta en la Ecuación 2.12 [41-53].



En resumen para obtener la relación óptima de las dosis de reactivos que se utilizarán, se deberán considerar las características del efluente a tratar por lo que dependiendo de éstas, se tendrá que encontrar la relación más favorable de operación desde el punto de vista técnico, económico y medio ambiental [41].

Varios autores en diferentes textos han propuesto una relación molar óptima de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  que oscila entre 25 y 10 [55].

- **Temperatura**

Como se describió anteriormente la segunda reacción que se lleva a cabo en el proceso Fenton es lenta y endotérmica. La velocidad de oxidación aumenta con el incremento de temperatura [56].

A presión de 1 atm, el rango recomendable de operación es entre 25 y 45 °C, ya que si sobrepasa los 50°C ocurre una descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en agua [57] y a su vez la precipitación del hierro Fe<sup>2+</sup> debido a que su constante de solubilidad disminuye [58-59]. En el caso de modificar la presión, operando a presiones de hasta 3 atm se pueden alcanzar temperaturas de hasta 100°C donde se garantiza que el peróxido no presentará descomposición [60].

## **2.6. Combinación de las técnicas avanzadas de oxidación con biofiltros de lecho vegetal**

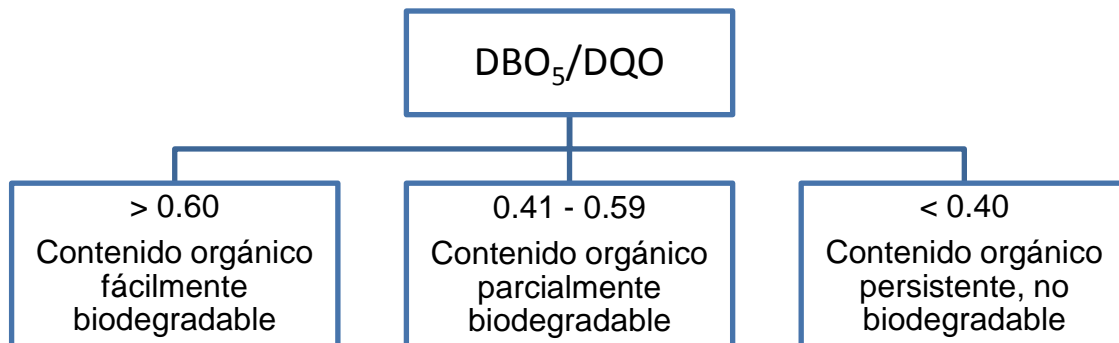
Si se realiza la comparación de costes entre la aplicación de las TAOs con los tratamientos biológicos convencionales, los primeros tienden a ser más elevados, debido a que emplean altas cantidades de reactivos, y en ocasiones requieren altos consumos de energía, sin embargo cuando la composición de las aguas residuales industriales presenta contaminantes orgánicos resistentes a la degradación por vía química y tóxicos para el desarrollo de la actividad de los microorganismos en tratamientos biológicos convencionales tales como:



compuestos aromáticos (fenoles y clorofenoles), plaguicidas clorados (PCB's), aril y alquilsulfonatos (detergentes) e hidrocarburos lineales, se hace necesario la aplicación de las TAOs.

Con el objeto de minimizar los costes al aplicar este tipo de tratamiento, se hace factible la combinación de las TAOs con un tratamiento biológico, donde mediante el primer tratamiento – Proceso Fenton o foto- Fenton se elimina la toxicidad y se incrementa la biodegradabilidad, la misma que es aprovechada por los sistemas biológicos, en este caso biofiltros los que se basan en la actividad de una comunidad de microorganismos que se encuentran adheridos al lecho vegetal (medio filtrante) los mismos que cumplen la función de oxidar la materia orgánica presente en el agua.

Con el objeto de determinar la compatibilidad de los procesos es necesario determinar la biodegradabilidad del agua a ser tratada, para ello se determina el índice de biodegradabilidad de la muestra mediante la relación de la demanda biológica de oxígeno y la demanda química de oxígeno ( $DBO_5/DQO$ ), la que indica la fracción de la materia orgánica total presente en el agua residual susceptible de ser descompuesta biológicamente, a continuación en la Figura 2.10., se presenta los valores de la relación  $DBO_5/DQO$  en los que se pueden aplicar los distintos tratamientos a los que se ha hecho referencia.



**FIGURA 2.10. VALORES DE LA RELACIÓN DBO<sub>5</sub>/DQO Y APLICACIÓN DE LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS**

**Elaborado por:** Landívar V. y Marin E.

De igual forma en la Figura 2.11, se muestra el intervalo de aplicación de las diferentes tecnologías de tratamiento de aguas residuales dependiendo del caudal de tratamiento y de la carga orgánica. Se observa que tanto los procesos de oxidación avanzada como los biológicos resultan los más versátiles en el tratamiento de aguas residuales industriales, tanto en intervalo de caudal a tratar como en concentración de materia orgánica (hasta 600 ppm de carbono orgánico total).

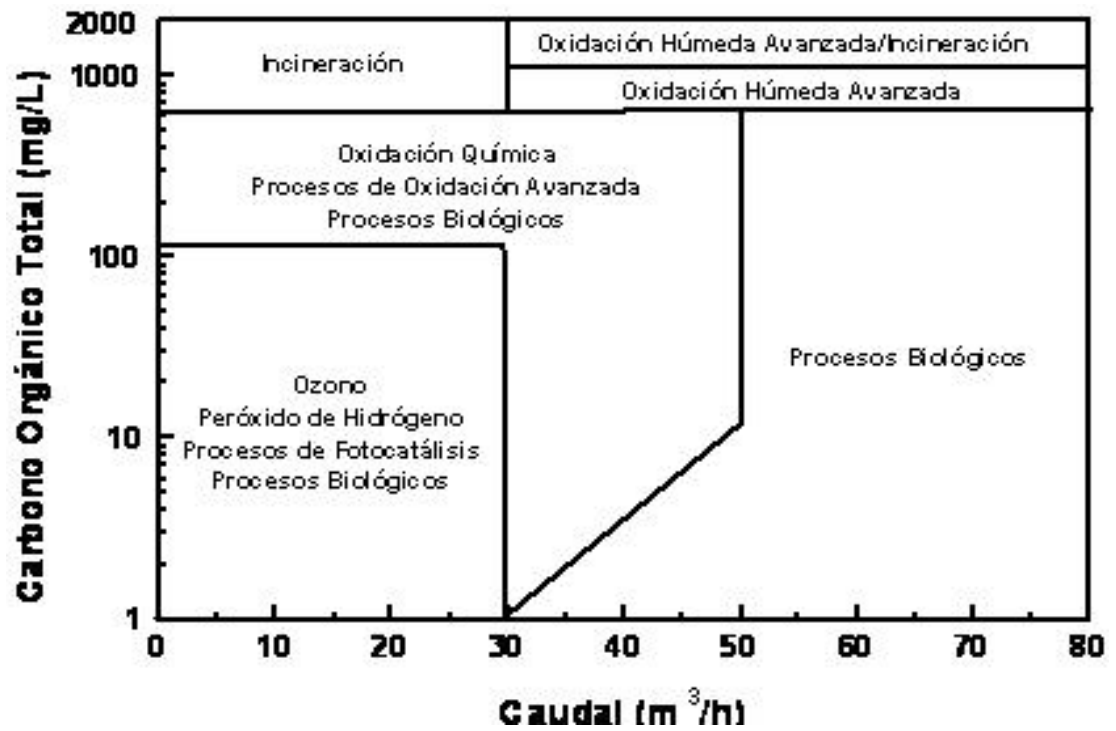


FIGURA 2.11. RANGO DE APLICACIÓN DE TAOs (FENTON/ FOTO FENTON) Y TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

# **CAPÍTULO 3**

## **3.METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **3.1. Metodología de análisis fisicoquímicos**

Los parámetros fisicoquímicos determinados para la caracterización del agua residual y empleados en el desarrollo de este estudio fueron llevados a cabo siguiendo métodos analíticos estándares de medición. En la Tabla IX, se muestra un compendio de los parámetros utilizados, el método de análisis empleado y la técnica analítica aplicada.

**TABLA IX. MÉTODOS ANALÍTICOS ESTÁNDARES EMPLEADOS EN LA MEDICIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CALIDAD DEL AGUA RESIDUAL**

| <b>Parámetro</b>                                  | <b>Método de referencia</b> | <b>Técnica analítica</b>               |
|---|-----------------------------|--|
| Carbón Orgánico Total (COT)                       | SM 5310 B                   | Método de combustión a 680°C           |
| Demanda Química de Oxígeno (DQO)                  | SM 5220 C                   | Método colorimétrico a reflujo cerrado |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> ) | SM 5210 B                   | Método respirométrico                  |
| Sólidos suspendidos totales (SST)                 | SM 2540 D                   | Método gravimétrico a 103-105°C        |
| Sólidos Sedimentables (SS)                        | SM 2540 F                   | Conos IMHOFF                           |
| Color   | SM 2120 B                   | Método espectrofotométrico             |
| pH  | SM 4500H+B                  | Método electrométrico                  |

**Elaborado por:** Landívar V. y Marín E.

A partir de las normas estándares indicadas en la tabla anterior, se muestra a continuación una síntesis de los procedimientos aplicados en la determinación de cada parámetro fisicoquímico.

### **3.1.1. Carbón Orgánico Total (COT)**

La determinación del Carbono Orgánico Total se efectuó empleando un equipo Shimadzu modelo TOC-V<sub>CSN</sub> como el mostrado en la Figura 3.1, utilizando oxígeno ultra puro de grado

5.0 como gas de arrastre. De acuerdo a la norma SM 5310 B, se emplean como estándares de calibración soluciones conocidas de ftalato potásico para el carbono total y soluciones de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio en el caso del carbono inorgánico [61].



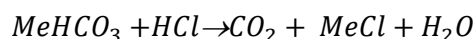
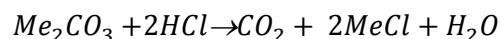
**FIGURA 3.1. ANALIZADOR SHIMADZU TOC-V<sub>CSN</sub>**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E.

El agua residual posee átomos de carbono en dos formas: orgánica e inorgánica. La suma de la concentración de carbono orgánico con el inorgánico da como resultado el carbono total presente en la muestra de agua. El carbono inorgánico (IC *por sus siglas en inglés*) es el que forma parte de la estructura química del

dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), y los iones carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ). Por otro lado, el carbono orgánico total (TOC *por sus siglas en inglés*) es el que se encuentra enlazado con átomos de hidrógeno u oxígeno generando compuestos orgánicos.

El equipo de medición de COT no diferencia el carbono entre diferentes compuestos químicos, pero es capaz de detectar el carbono inorgánico y el carbono total en mg/l. La diferencia entre estos dos proporciona la concentración del carbono orgánico total deseado, es decir,  $\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$ . En el análisis de carbono total, todo el carbono existente en la muestra es convertido en  $\text{CO}_2$  en un pequeño horno catalítico a  $680^\circ\text{C}$  y posteriormente arrastrado hasta un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR *por sus siglas en inglés*) que revela la concentración de carbono total en la muestra. El carbono inorgánico es determinado a partir de la acidificación de la muestra de agua con ácido clorhídrico (HCl) con la que ocurren las reacciones químicas indicadas a continuación.



Esta acidificación provoca que todo el carbono inorgánico de la muestra se convierta en CO<sub>2</sub>, el mismo que se volatiliza en el proceso de aspersion y es detectado por el analizador infrarrojo no dispersivo (NDIR). El tiempo de duración del análisis de carbono total es de aproximadamente 4 minutos, mientras que el análisis de carbono inorgánico requería hasta 3 minutos. Todo este procedimiento es automático y ocurre dentro del equipo.

Las muestras a analizar son preparadas previamente filtrándolas con jeringas y filtros de celulosa de porosidad de 0.45  $\mu$ m. El equipo requiere al menos 8000  $\mu$ l de muestra para la medición del carbono total, mientras que para el carbono inorgánico solo requiere un máximo de 3000  $\mu$ l. Las mediciones de COT se realizaron a la muestra original y a las tomadas en diferentes tiempos de reacción con el fin de determinar el avance en la degradación de los compuestos orgánicos durante la reacción de oxidación.

### **3.1.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

La demanda química de oxígeno se refiere a la cantidad de oxígeno que se consume en la oxidación química de toda la



materia orgánica para transformarse en productos finales inorgánicos. El análisis de la DQO se realizó siguiendo el método SM 5220 C. Se utilizaron tubos de digestión HACH para DQO los cuales contienen permanganato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), sulfato de mercurio (II) ( $HgSO_4$ ) y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$  85%) en las proporciones requeridas por el método estándar.

El análisis se realiza por espectrofotometría mediante el método de reflujo cerrado [62]. El procedimiento consiste en agregar 2000  $\mu$ l de la muestra dentro de un vial, agitando vigorosamente para asegurar la mezcla completa de las sustancias químicas. En el caso de ser una muestra que se prevé posea una alta DQO, se deberá diluir la muestra empleando un factor de dilución de 1:20. Luego, el vial es colocado para incubación en un digestor como el que muestra en la Figura 3.2 a una temperatura de  $150^\circ C$  por 2 horas. Finalmente, se deja enfriar y se lee la absorbancia de la muestra a 620 nm en un espectrofotómetro, el cual posee una curva de calibración que relaciona la absorbancia con la DQO en mg/l.



**FIGURA 3.2. DIGESTOR HACH 45600**

Fuente: Landívar V. y Marín E.

### **3.1.3. Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>)**

La demanda bioquímica de oxígeno es la cantidad de oxígeno en mg/l que se consume en la degradación de la materia orgánica biodegradable de una muestra de agua. De acuerdo a la norma SM 5210 B, el análisis debe realizarse mediante la incubación a  $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  en total oscuridad durante un tiempo específico (por lo general 5 días). Esto asegura la oxidación biológica de la materia orgánica biodegradable disuelta en el agua.

El análisis de la demanda bioquímica de oxígeno se realiza en botellas winkler las cuales requieren aproximadamente 300 ml de agua de dilución cuya preparación se realiza añadiendo soluciones de cloruro de calcio, sulfato de magnesio heptahidratado, cloruro férrico heptahidratado y solución tampón de fosfato en proporción 1:1000 en agua destilada. Además, se requiere de una solución que contiene una semilla inoculadora Polyseed™. Esta solución se prepara disolviendo una cápsula Polyseed en 500 ml de agua de dilución, agitando por 1 hora con un agitador magnético, y dejando reposar por 15 minutos previo uso. Finalmente, se requieren soluciones de ácido clorhídrico 1N e hidróxido de sodio 1 N para la neutralización de las muestras.

El procedimiento requiere inicialmente neutralizar el pH de las muestras entre 6,5 y 7,5 antes de medir la salinidad. Posteriormente, se colocan 2 ml de la muestra neutralizada en una botella winkler y se llena completamente con agua de dilución. Finalmente, se mide el oxígeno disuelto inicial, y se ingresa a una incubadora AMBI HI-LO EI/16-00) a  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  durante 5 días tras los cuales se toma lectura del oxígeno disuelto final (Figura 3.3).

Estos valores iniciales y finales junto con el volumen de la muestra determinan la  $DBO_5$  en mg/l.



**FIGURA 3.3. MEDIDOR DE OXÍGENO DISUELTO PARA ANÁLISIS DE  $DBO_5$**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E.

#### **3.1.4. Sólidos Suspendidos Totales (SST)**

Los sólidos suspendidos totales se midieron siguiendo la norma SM 2540 D. El procedimiento básicamente consiste en hacer pasar un volumen determinado de muestra homogénea a través de un filtro estándar de fibra de vidrio previamente pesado, el cual es secado en un horno a 103-105°C por 1 hora y estabilizado en un desecador por al menos media hora, finalmente el filtro es pesado.

Cabe mencionar que este filtro de fibra de vidrio utilizado debe atravesar una etapa de preparación antes de ser pesado (esto se especifica detalladamente en la norma). La diferencia entre el peso final e inicial corresponde a la masa de sólidos totales en suspensión, valor que dividido para el volumen de muestra empleado genera una concentración de SST en mg/l.

### **3.1.5. Sólidos Sedimentables**

Los sólidos sedimentables son determinados de acuerdo al método SM 2540 F. El procedimiento consiste en introducir 1 litro de una muestra homogénea de agua en un cono Imhoff dejándola decantar por 45 minutos. Luego, se remueven con una varilla los sólidos que pudieran haber quedado en las paredes del cono para forzar su caída al fondo. Finalmente, tras un tiempo de reposo adicional de 15 minutos, con la ayuda de la escala grabada en el cono, se mide la cantidad de sólidos sedimentables en ml/l.



**FIGURA 3.4. CONOS IMHOFF PARA MEDICIÓN DE SÓLIDOS SEDIMENTABLES**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E.

### **3.1.6. Color**

El color fue determinado en unidades Pt/Co empleando un espectrofotómetro marca HACH modelo DR 2800 con rango de longitud 340 – 900 nm. El procedimiento aplicado es el SM 2220 B. Primero en el equipo se debe establecer la longitud de onda en 455 nm. En una celda fotométrica se coloca una muestra de agua destilada que servirá como blanco. Luego, la muestra a analizar es filtrada por filtros de celulosa de 0,45  $\mu\text{m}$  para eliminar sólidos en suspensión y es colocada en la celda fotométrica. Se deben

realizar diluciones de la muestra en caso de sobrepasar el límite de detección del equipo (Figura 3.5).



**FIGURA 3.5. ESPECTROFOTÓMETRO HACH DR 2800**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E.

El seguimiento del color en el estudio de caracterización de la palma canaria y la balsa ecuatoriana descrito en el punto 3.2.4 se realizó empleando un espectrofotómetro *ThermoSpectronic Helios Gamma*.



**FIGURA 3.6. ESPECTROFOTÓMETRO THERMO SPECTRONIC HELIOS GAMMA**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E.

### **3.2. Técnica Experimental**

La presente tesis apunta a determinar las condiciones de operación más apropiadas para la aplicación de las TAOs en el agua residual proveniente de una empresa del sector gráfico de Machala. Los experimentos se llevaron a cabo en el laboratorio de Microbiología del Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales de la ESPOL. Durante todo el estudio se desarrollaron 24 pruebas bajo diferentes condiciones de trabajo. Primero, se realizaron 5 grupos de ensayos en los que se varía el pH, la temperatura, y las concentraciones de  $H_2O_2$  y



FeSO<sub>4</sub> (II) agregadas al sistema. En la Tabla X, se muestra en detalle las primeras 21 pruebas realizadas.

**TABLA X. EXPERIMENTOS A DESARROLLAR EMPLEANDO TAOs**

| Grupo | pH | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM) | [FeSO <sub>4</sub> ] (mM) | Temp. (°C) | UV(λ = 254 nm) |
|-------|----|---------------------------------------|---------------------------|------------|----------------|
| 1     | 3  | -                                     | -                         | 25         | NO             |
|       | 4  |                                       |                           |            |                |
|       | 5  |                                       |                           |            |                |
|       | 7  |                                       |                           |            |                |
| 2     | 3  | 50                                    | 3                         | 25         | NO             |
|       |    | 100                                   |                           |            |                |
|       |    | 150                                   |                           |            |                |
|       |    | 200                                   |                           |            |                |
|       |    | 250                                   |                           |            |                |
| 3     | 3  | 200                                   | 0.6                       | 25         | NO             |
|       |    |                                       | 1.2                       |            |                |
|       |    |                                       | 1.8                       |            |                |
|       |    |                                       | 2.4                       |            |                |
|       |    |                                       | 3                         |            |                |
|       |    |                                       | 6                         |            |                |
| 4     | 3  | 200                                   | 3                         | 30         | NO             |
|       |    |                                       |                           | 40         |                |
|       |    |                                       |                           | 50         |                |
|       |    |                                       |                           | 60         |                |

|   |   |     |   |    |    |
|---|---|-----|---|----|----|
|   |   |     |   | 70 |    |
| 5 | 3 | 200 | 3 | 25 | SI |

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

Se realizaron 2 experimentos adicionales para analizar el resultado al combinar la aplicación de los reactivos de Fenton con biofiltros de balsa y palma (Tabla XI), en este caso se consideró reducir a la mitad las dosis de reactivo aplicado para verificar si el efecto combinado puede abaratar costes por reactivos .

**TABLA XI. EXPERIMENTOS A DESARROLLAR EMPLEANDO TAOS COMBINADAS CON BIOFILTROS DE LECHO VEGETAL.**

| Grupo | pH | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]<br>(mM) | [FeSO <sub>4</sub> ]<br>(mM) | Temp.<br>(°C) | Biofiltros |       |
|-------|----|--|------------------------------|---------------|------------|-------|
|       |    |  |                              |               | Palma      | Balsa |
| 6     | 3  | 100                                      | 1.5                          | 25            | X.         | -     |
|       |    |  |                              |               | -          | X     |

PRE. = Previo / POST. = Posterior

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

Luego de conocer los resultados de estas dos últimas pruebas, se realizó una última reduciendo otra vez a la mitad la dosis óptima del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determinada (es decir, a 50 mM) con el fin de comprobar si se logran los mismos porcentajes de remoción.

La temperatura ambiente se situó siempre en 24-27°C y la humedad relativa se mantuvo en un rango entre 65-85%. Los ensayos fueron efectuados en vasos de precipitación de borosilicato de 250 ml de capacidad. Las muestras fueron sometidas a agitación (200 rpm) haciendo uso de planchas para agitación magnética marca HEIDOLPH modelo MC-HeiTech durante distintos periodos de tiempo de acuerdo al tratamiento aplicado. Todos los resultados de estas pruebas se analizan en el Capítulo 4 del presente estudio.

### **3.2.1. Preparación del efluente y toma de muestras**

El efluente fue caracterizado el día de la toma de muestra. Los parámetros fisicoquímicos medidos inicialmente fueron pH, Carbón Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>), Color y Sólidos Suspendidos Totales (SST). En los días posteriores, se analizaba el COT inicial para verificar que el valor se mantenga constante con una variación de  $\pm 50$  mg/l, pasados de los cuales se realizaba nuevas tomas de muestra para ser empleadas en los experimentos pendientes.

El primer grupo de ensayos consistió en ajustar el pH del efluente a distintos valores. En estas pruebas no se emplearon aún los reactivos de Fenton. El reactivo empleado fue ácido sulfúrico al 96,6%w/w. De acuerdo a la experimentación, se estableció como paso fijo que todos los ensayos subsiguientes deberían ser realizados a pH 3, realizando una separación de sólidos previa al inicio de la reacción. Al tratarse de pruebas de laboratorio, la separación de sólidos se efectuó por medio de filtración al vacío empleando el sistema mostrado en la Figura 3.7.



**FIGURA 3.7. SISTEMA DE FILTRACIÓN AL VACÍO PARA REMOCIÓN DE SÓLIDOS SEDIMENTABLES DEL EFLUENTE A PH 3**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E.

Luego de la filtración, el efluente es sometido una vez más a una caracterización para evaluar si sus parámetros fisicoquímicos originales variaron después de la acidificación. Cabe tomar en cuenta que para evaluar el porcentaje de remoción de los procesos avanzados de oxidación se considera como valor inicial los obtenidos del efluente decantado a pH 3 siguiendo la siguiente ecuación.

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

Para la medición del COT, el efluente fue filtrado por filtros para jeringa de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidad y analizado inmediatamente. Para la medición del DQO y el  $\text{DBO}_5$  fue necesario eliminar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  remanente y detener la acción catalizadora del  $\text{FeSO}_4$ , pues se ha demostrado que podría interferir en los análisis [63, 64]. Para esto se debe regular el pH a 7 con  $\text{NaOH}$  0.1 mM para precipitar el hierro y aplicar una dosis de 0,02 ml de solución de catalasa (0.1g/L) por cada mililitro de muestra a ser analizada con el fin de acelerar la descomposición del oxidante. 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 nm, según los

tiempos propuestos. La  $\text{DBO}_5$  solo fue medida en ciertos casos acondicionado las muestras de la misma manera.

### **3.2.2. Proceso de Fenton**

#### Efecto de la concentración de $\text{H}_2\text{O}_2$

El objetivo de este apartado es determinar con qué concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  el tratamiento de Fenton aplicado al efluente utilizado para este estudio, obtiene los mayores porcentajes de remoción de materia orgánica. Los ensayos en laboratorio se realizaron a temperatura ambiente, aplicando distintas dosis del oxidante al efluente a pH 3 (decantado) dentro de un rango de 50 a 250 mM y manteniendo constante la dosis del catalizador  $\text{FeSO}_4$  en 3 mM. Estas dosis fueron determinadas manteniendo las relaciones  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}]_{\text{inicial}}$  y  $[\text{FeSO}_4]/[\text{COT}]_{\text{inicial}}$  presentadas en la Tabla XII, las cuales se tomaron en base a varios estudios previos [71, 72]. Como se puede observar, las dosis teóricas fueron redondeadas para facilitar el manejo de datos.

**TABLA XII. RELACIONES  $[\text{FeSO}_4]/[\text{COT}]_0$  Y  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}]_0$  PARA DETERMINACIÓN DE LA DOSIS ÓPTIMA DE  $\text{H}_2\text{O}_2$**

| $[\text{FeSO}_4]$<br>/ $[\text{COT}]_0$ | $[\text{FeSO}_4]$<br>teórico | $[\text{FeSO}_4]$<br>exp. | $[\text{H}_2\text{O}_2]$<br>/ $[\text{COT}]_0$ | $[\text{H}_2\text{O}_2]$<br>teórico | $[\text{H}_2\text{O}_2]$<br>exp. |
|---|------------------------------|---------------------------|--|-------------------------------------|----------------------------------|
| <b>0.05</b>                             | 2.83                         | 3                         | 1  | 56                                  | 50                               |
|   |                              |                           | 2  | 113                                 | 100                              |
|   |                              |                           | 3  | 170                                 | 150                              |
|   |                              |                           | 4  | 226                                 | 200                              |
|   |                              |                           | 5  | 283                                 | 250                              |

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

Se realizaron muestreos a las 3 y 24 horas de reacción tomando el volumen necesario para los análisis de COT, DQO,  $\text{DBO}_5$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual.

#### Efecto de la concentración del $\text{FeSO}_4$

Luego de determinar experimentalmente la dosis óptima de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se establecerá la dosis de  $\text{FeSO}_4$  que permita alcanzar la mayor remoción de materia orgánica. Para ello se realizaron 6 pruebas en las que se varió la dosis del catalizador aplicando las relaciones de  $[\text{FeSO}_4]/[\text{COT}]_{\text{inicial}}$  tal como se muestra en la Tabla XIII.

**TABLA XIII. RELACIONES  $[\text{FeSO}_4]/[\text{COT}]_{\text{INICIAL}}$  PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DOSIS ÓPTIMA DE  $\text{FeSO}_4$  EMPLEANDO 200 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ .**

| No. | $[\text{FeSO}_4]/[\text{COT}]_{\text{inicial}}$ | $[\text{FeSO}_4]_{\text{teórico (mM)}}$ | $[\text{FeSO}_4]_{\text{experimental}}$ |
|-----|---|---|---|
| 1   | 0.01  | 0,57                                    | 0,6                                     |
| 2   | 0.02  | 1,13                                    | 1,2                                     |
| 3   | 0.03  | 1,70                                    | 1,8                                     |
| 4   | 0.04  | 2,27                                    | 2,4                                     |
| 5   | 0.05  | 2,83                                    | 3,0                                     |
| 6   | 0.10  | 5,67                                    | 6,0                                     |

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

Los análisis de COT, DQO y  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual se realizaron a las 2 y 24 horas de reacción.

#### Efecto de la temperatura en las reacciones de Fenton

Con el fin de determinar el efecto de la temperatura en las reacciones de Fenton aplicadas a este tipo de agua residual e estudio, se realizaron pruebas elevando la temperatura del reactor a 30, 40, 50, 60 y 70°C paulatinamente luego de dosificar los reactivos de Fenton optimizados.

La temperatura de la reacción fue controlada continuamente con termómetros de laboratorio, marca Promo Lab (rango: -20°C a



110°C ± 0.05). Se realizó muestreos para los análisis de COT y DQO a las 2 horas de tratamiento.

### 3.2.3. Proceso de foto-Fenton

El proceso de foto-Fenton se llevó a cabo empleando 4 lámparas UV con una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 254 nm y 16 watts de potencia cada una. Las lámparas marca Ultravioleta S.A. se ubicaron dentro de una cámara completamente cerrada con paredes cubiertas de papel de aluminio (Figura 3.8) para favorecer la radiación a través del reflejo provocado por el aluminio.



**FIGURA 3.8. SISTEMA CON LAMPARAS UV ( $\lambda=254$  NM) EMPLEADAS EN EL PROCESO DE FOTO-FENTON**

Se tomaron muestras de agua tratada luego de las 2 horas de reacción para análisis de COT y DQO.

### **3.2.4. Caracterización de la balsa ecuatoriana y la palma canaria**

#### **3.2.4.1. Pre-selección de la Palma Canaria**

Se realizó el estudio de la capacidad de absorción del colorante Violeta Acido 7 en cuatro tipos de sustratos: palmera sin lavar (P1), palmera lavada con agua residual por varios días (P2), palmera lavada con agua residual por 1 año (P3), y balsa sin lavar (B). La solución madre de colorante Violeta Acido 7 fue de 50 ppm ( $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6,19$ ). El agua residual con el que ha sido lavada la palma canaria es la que ingresa a la Planta de Tratamientos de agua de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

#### **3.2.4.2. Estudio de adsorción**

El estudio se realizó empleando 6 tintes azoicos (2 ácidos, 2 básicos y 2 metílicos): Violeta Acido 7, Rojo Acido 1, Azul básico 41, Rojo básico 29, Rojo de Metilo (sal sódica) y Anaranjado de Metilo (reactivo). La capacidad adsorbente de los sustratos se determinará a partir de la remoción del

color de las muestras tratadas haciendo uso de un espectrofotómetro de UV-vis.

Con el fin de determinar la longitud de onda en el que cada tinte azoico presenta la máxima absorción ( $\lambda_{\max}$ ), se hicieron soluciones de 5, 15, 20, 30, 40 y 50 mg/L del tinte y se realizaron corridas desde 190 nm a 800 nm. Se seleccionó la longitud de onda en la que el pico de absorbancia es mayor en cada una de las soluciones, determinando como  $\lambda_{\max}$  el promedio de todas ellas. Finalmente, la curva de calibración se elaboró a partir de los puntos de absorbancia que existen a la  $\lambda_{\max}$  determinada previamente frente a cada concentración. De esta curva de calibración se determinó una ecuación que relaciona la absorbancia dada por el espectrofotómetro con la concentración de la solución leída.

La presencia de residuos de la palma o balsa en la muestra podría interferir en los resultados de color. Se propone filtrar la muestra con filtros de jeringa de 0.45  $\mu\text{m}$ . Para descartar el hecho de que parte del tinte podría quedar retenido en el papel filtrante, se filtró una muestra de cada uno de los tintes en estudio con filtro jeringa de 0,45  $\mu\text{m}$ , se midió la

absorbancia y se comparó con la obtenida con la misma muestra sin filtrar. La variación en la concentración es insignificante en el caso de los tintes Violeta Acido 7, Naranja de Metilo y Rojo de Metilo comprobándose la despreciable retención de color en el filtro para jeringa en estos casos. Considerando la elevada presencia de sólidos suspendidos y sedimentables desprendidos del sustrato orgánico, se establece la filtración como paso fijo previo a la medición de color solo en estos casos específicos. En el resto de los casos, se deberá tomar la muestra evitando que ésta contenga sólidos, y se deberá medir por triplicado para comprobar resultados.

Para evitar la posible afectación que causaría la variación del pH en las muestras tratadas, se deberá verificar que éste se encuentre en un rango de 6,5 – 7,5. De no ser así, se deberá acidificar o alcalinizar la muestra empleando Ácido sulfúrico o hidróxido de sodio en cantidades que no afecten el volumen de la muestra. Se realizaron experimentos empleando distintas masas de sustrato entre 50 y 1000 mg. El volumen empleado de solución de 600 ppm de tintes fue

de 100 ml el que se vierte dentro de vasos de precipitación de 250 ml de capacidad. Se agitan por 30 minutos a 50 rpm (agitación lenta) en una plancha agitadora para laboratorio.

Luego de la agitación, se filtra la muestra con filtro jeringa de 0,45 µm y se transfiere a un tubo de ensayo de 30 ml. Si la muestra resulta tener una absorbancia que sobrepasa el límite de la curva de calibración, se deberá realizar una dilución adecuada. Con el valor de la concentración inicial de la solución de tinte se determina el porcentaje de remoción de la siguiente forma:

$$\% \text{ Rem.} = \frac{\text{Concentración inicial} - \text{Concentración final}}{\text{Concentración inicial}} \times 100\%$$

#### **3.2.4.3. Estudio de degradación biológica combinado con adsorción**

Este apartado se enfoca en combinar los beneficios de la adsorción de la materia orgánica por parte del sustrato vegetal con la degradación biológica provocada por bacterias anaerobias. Las bacterias anaerobias fueron introducidas al sistema a través de agua residual doméstica

proveniente del sistema de lagunaje de aguas residuales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

El procedimiento consiste en colocar 400 ml de agua residual doméstica, 40 ml de tinte de solución conocida (5 ppm), 8 gramos de azúcar y 4 gramos de palma en botellas de vidrio de 500 ml de capacidad. El azúcar ayuda a crear un ambiente anaerobio en el sistema [65]. Se realizó el seguimiento de la degradación del color se realizó de la misma manera que en el estudio de adsorción mediante un espectrofotómetro Uv-Vis.

### **3.2.5. Biofiltros**

Por medio de estudios realizados [72, 73] se conoce de la elevada efectividad en la remoción de materia orgánica obtenida mediante el uso de biofiltros con lecho orgánico filtrante. Se construyeron biofiltros de acrílico de 35 cm de altura y 8 cm de diámetro ( $V_{\text{biofiltro}} = 1760 \text{ ml}$ ) utilizando lechos vegetales: aserrín de balsa (*Ochroma pyramidale*) y picado de palmera (*Parajubaea cocoides*). Ambos filtros fueron lavados con agua potable y destilada para eliminar impurezas y, en el caso de la palmera, eliminar el color que

desprende por naturaleza. El acondicionamiento de los biofiltros consistió en hacer pasar agua residual doméstica proveniente de una laguna de oxidación ubicada en la ESPOL, Campus Prosperina (Guayaquil, Ecuador) a un caudal promedio de 0,6l/h durante 5 días para favorecer la colonización bacteriana del lecho. Se colocó embudos decantadores de 500 ml sobre los biofiltros para facilitar el goteo del líquido.

Se pasó el 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, DBO<sub>5</sub>, COT, SST. En este apartado se analizan los resultados producidos al hacer pasar las muestras por los biofiltros construidos a escala de laboratorio, antes y después de la aplicación de los procesos de Fenton. El caudal de entrada de la muestra se estableció en 1,6 l/h. El tiempo de residencia fue de aproximadamente 8 horas.

# **CAPÍTULO 4**

## **4. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

### **4.1. Determinación de propiedades fisicoquímicas del agua residual**

El agua residual que se estudiará proviene de una industria de impresión de cartones localizada en la ciudad de Machala. Las propiedades fisicoquímicas iniciales del agua residual brindan información sobre el estado original del efluente que se tratará por técnicas avanzadas de oxidación, y biofiltros. En la Tabla XIV, se muestra la caracterización del efluente de la industria gráfica que se estudia.



**TABLA XIV. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL EFLUENTE ORIGINAL**

| <b>Parámetro</b>                                  | <b>Unidad</b> | <b>Resultado</b> |
|---|---------------|------------------|
| pH  | ---           | 7,7              |
| Carbono Orgánico Total (COT)                      | mg/L          | 1025             |
| Demanda Química de Oxígeno (DQO)                  | mg/L          | 5100             |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> ) | mg/L          | 886              |
| Color   | Pt/Co         | 16300            |
| Sólidos Suspendidos Totales (SST)                 | mg/L          | 5245             |

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

Como se puede observar, el índice de biodegradabilidad DBO<sub>5</sub>/DQO del efluente es 0.17 y presenta una concentración de COT mayor a 1000 mg/L. Algunos estudios [70-71] muestran que el índice de biodegradabilidad es un buen indicador de la probabilidad de tener éxito al momento de aplicar un tratamiento biológico. Si la relación DBO<sub>5</sub>/DQO es menor a 0.4, la materia orgánica posee baja disposición para ser oxidada por medios biológicos. Por esta razón, en el caso específico en estudio, el tratamiento biológico queda completamente descartado como tratamiento primario.

La legislación ecuatoriana cuenta con un instrumento de carácter ambiental denominado Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), en cuyo Libro VI, Título VII, Anexo 1 “Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de efluentes: Recurso

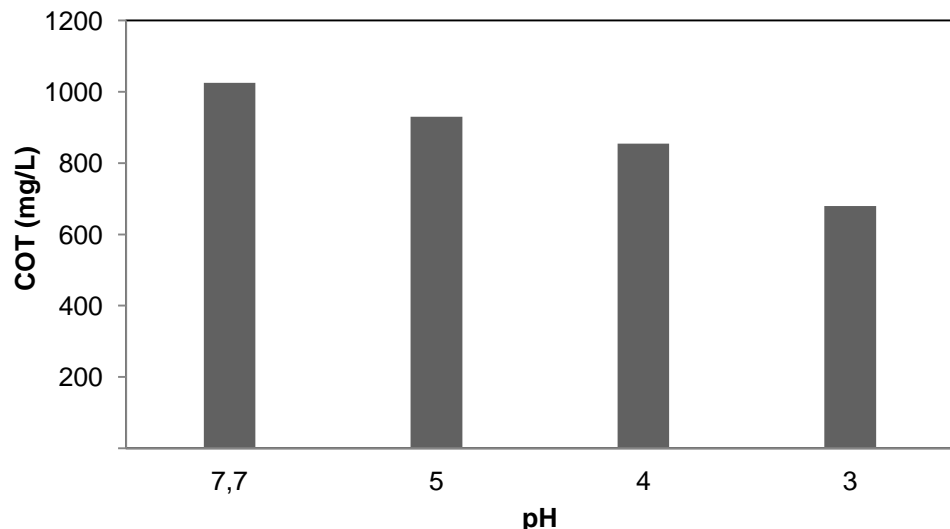
Agua” [72], se muestra la Tabla 11 que indica los valores máximos permitidos de los parámetros que establecen la calidad del agua antes de ser vertida al sistema de alcantarillado público. En el caso de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y la Demanda Bioquímica de Oxígeno ( $DBO_5$ ), los límites máximos son 500 mg/L y 250 mg/L, respectivamente; mientras que la cantidad de Sólidos Suspendidos Totales (SST) debe ser menor a 220 mg/L. Con el fin de reducir los parámetros de DQO,  $DBO_5$ , SST por debajo de los límites máximos mencionados, además de la carga orgánica, se investigará el tratamiento más adecuado a aplicar, considerando además que la conductividad podría aumentar debido a la adición de sales durante los procesos de degradación, valor que no deberá exceder los 3 mS/cm.

#### **4.2. Efecto del pH sobre el efluente**

Se ha demostrado en diferentes artículos [73-74] que las reacciones de Fenton elevan su eficiencia de remoción de la materia orgánica cuando se desarrollan en medio ácido, en especial a un pH entre 2 y 4. Cuando el pH es mayor a 4, la velocidad de producción de radicales hidroxilo ( $OH^\bullet$ ) disminuye, debido a la generación indeseada de complejos hidroxio-férricos que reducen la cantidad de especies de hierro libre disuelto [75]. Por otro lado, cuando el pH es menor a 2, la probabilidad

de generación de complejos ferrosos e iones protonados de peróxido de hidrógeno  $[H_3O_2]^+$  aumenta, lo que ocasiona que se reduzca asimismo la eficiencia de degradación.

En esta sección se analizará el efecto ocasionado al modificar el pH inicial en la muestra original, tomando como indicador el Carbón Orgánico Total. Para ello se realizó una prueba experimental variando el pH de la muestra utilizando  $H_2SO_4$  1 M e  $NaOH$  1 M para elevar o reducir la acidez. En esta primera prueba se tomará una muestra de 100 ml de agua residual de la industria gráfica en vasos de precipitados y se regulará el pH a 3, 4 y 5 a  $25^\circ C$  comparando la variación del COT con el de la muestra original (pH 7,7) como se muestra en la Figura 4.1.



**FIGURA 4.1. VARIACIÓN DEL COT EN EL EFLUENTE A DIFERENTES pH**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

La concentración del COT se redujo desde 1025 mg/L hasta 680 mg/L a pH 3, lo que muestra que además de lograr el medio ácido requerido para que las reacciones de Fenton degraden la materia orgánica con mayor eficiencia, se consigue reducir la cantidad de reactivos de  $H_2O_2$  y  $FeSO_4$  a agregar pues el nivel inicial de materia orgánica es menor. La DQO disminuyó a 2600 mg/L por lo que, considerando el valor inicial de 5200 mg/L, ésta se habría removido un 50%. Por otro lado, se consigue reducir los niveles de sólidos suspendidos totales, los cuales interfieren en las reacciones de oxidación de manera considerable [76]. En la Figura 4.2 se observa como la coloración de la muestra va cambiando debido a que los sólidos en suspensión descienden al fondo del recipiente siendo este efecto más notorio a pH más bajos.



**FIGURA 4.2. ASPECTO DE LAS MUESTRAS DESPUÉS DE AJUSTAR EL pH**

Fuente: Landívar V. y Marín E.

Los sólidos en suspensión fueron medidos al líquido clarificado luego de 30 minutos de decantación momento en el que las partículas ya no descendían más; se determinó que los SST son reducidos desde 5245 mg/L hasta 92 mg/L. Este valor no difiere significativamente del obtenido luego de 1 hora de decantación, pues el valor de los SST en este tiempo es de 91 mg/L. La remoción del 98% de los SST se convierte en un punto por demás favorable para el incremento de la efectividad de oxidación de los reactivos de Fenton. Finalmente, se observó la existencia de lodos re-suspendidos en la superficie del líquido, por lo que para la realización de las pruebas posteriores se filtró la muestra acidificada con una bomba de vacío para eliminar los flóculos generados y aplicar el tratamiento al líquido clarificado. Los sólidos retenidos en los papeles filtros utilizados fueron secados a 106°C en un esterilizador por 15 minutos aproximadamente, determinándose un porcentaje de lodos en base seca <1%, mientras que la relación volumétrica de lodos/efluente es de 1,61/4 correspondiente al 40%v/v. Esta información revela que la cantidad de lodos generados realmente no es representativa, pudiéndose secar al sol por un tiempo determinado (simulando la acción del horno esterilizador) y reduciendo la masa de los mismos para reducir costes por gestor.



**FIGURA 4.3. MUESTRA CRUDA (IZQUIERDA) Y MUESTRA A pH 3 LUEGO DE 30 MINUTOS DE ACIDIFICACIÓN (DERECHA)**

Fuente: Landívar V. y Marín E.



**FIGURA 4.4. FILTRACIÓN AL VACÍO DEL EFLUENTE CON pH AJUSTADO A 3 (IZQUIERDA) Y MUESTRA FILTRADA (DERECHA)**

Fuente: Landívar V. y Marín E.

La cantidad de ácido sulfúrico 1 M requerido para llevar la muestra de agua cruda a pH 3 también fue medido en distintas pruebas, determinándose en promedio un volumen de 1,5 L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M/m<sup>3</sup> de efluente. Este valor deberá considerarse al momento de establecer los costes del tratamiento a aplicar.

### **4.3. Proceso de Fenton**

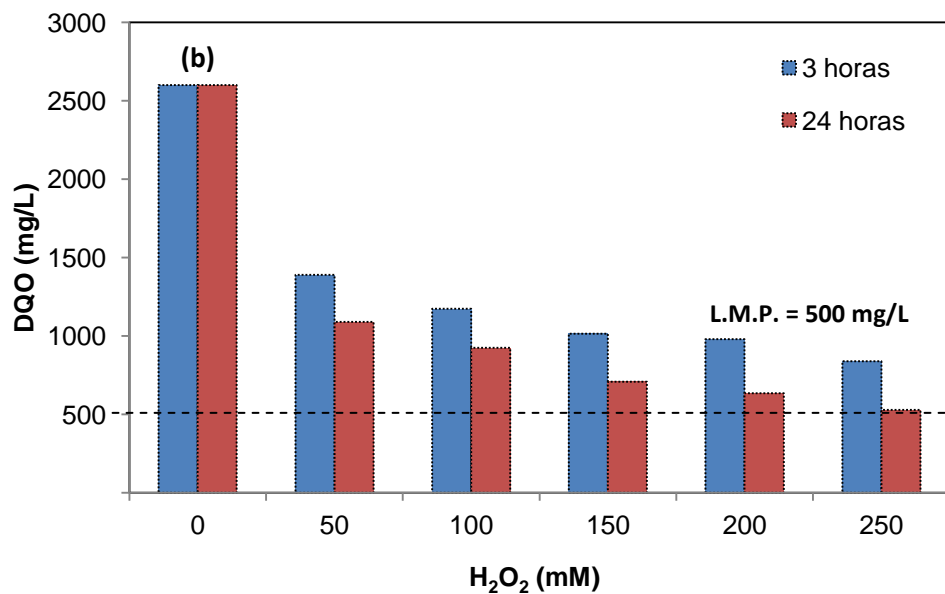
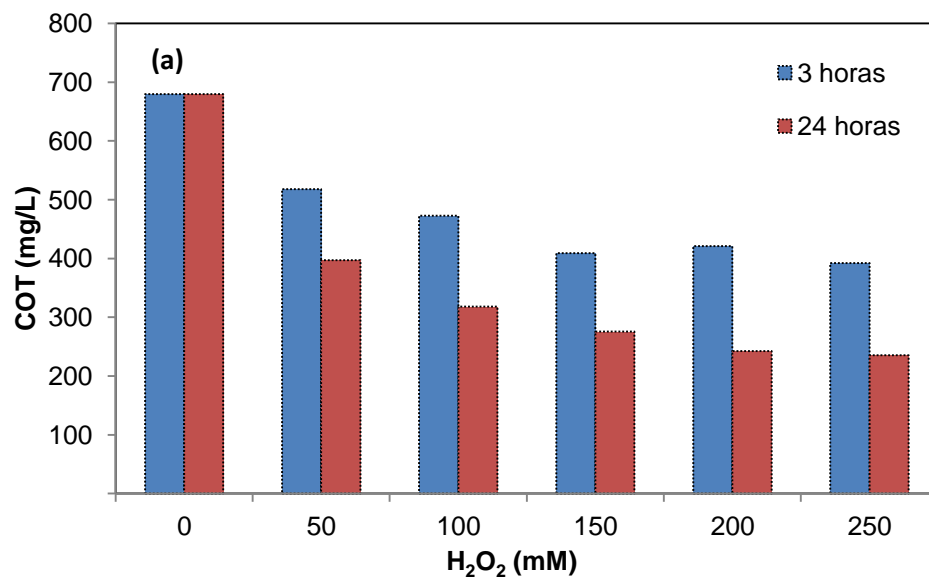
#### **4.3.1. Efecto de la concentración de $\text{H}_2\text{O}_2$**

El poder oxidante del  $\text{H}_2\text{O}_2$  aplicado en la descontaminación de aguas residuales de todo tipo ha sido estudiado por años [77]. Su capacidad de oxidación supera incluso al radical perhidróxilo, dióxido de cloro, permanganato de potasio, entre otros [78]. Sin embargo, el alto coste de este oxidante y el efecto *scavenging* que podría ocurrir debido a la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en exceso [79-80] hacen necesario realizar pruebas experimentales para determinar la concentración óptima en base a las eficiencias de remoción de COT, DQO y  $\text{DBO}_5$ .

Las pruebas de laboratorio se realizaron a condiciones normales aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  manteniendo una dosis de  $\text{FeSO}_4$  de 3 mM. Se dosificaron las concentraciones de

los reactivos de Fenton en 2 litros de muestra original a pH 3, luego de lo cual se realizaron mediciones de COT y DQO a las 3 y 24 horas de reacción. Los resultados se muestran en la Figura 4.5 en la que se puede observar que con la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  más baja ensayada (50 mM) ya se logra una apreciable mineralización que poco difiere a la máxima obtenida a más altas concentraciones. A las 24 horas de reacción se obtiene un aumento de un 20% de la mineralización del COT con respecto a la obtenida a 3 horas de reacción. Las reacciones conocidas con el nombre de *Fenton-like* en las que se reduce el  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  por medio de la reacción con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  remanente pueden ser las causantes de este fenómeno que ocurre lentamente [81]. No se descarta la posibilidad de que se trate del efecto coagulante del  $\text{Fe}^{3+}$  que ocasiona que la concentración de la materia orgánica siga decreciendo [82].

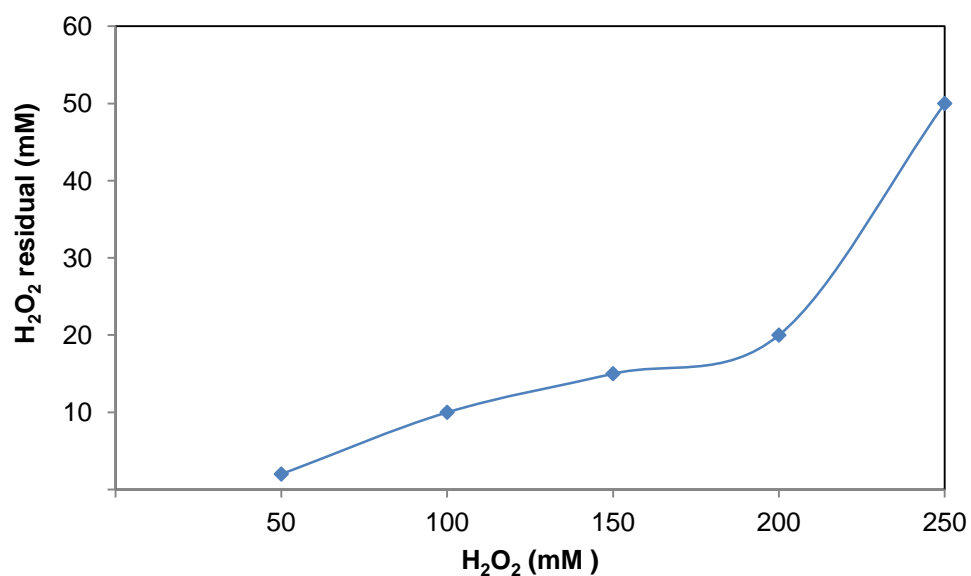




**FIGURA 4.5. VARIACIÓN DEL A) COT Y LA B) DQO LUEGO DE 3 Y 24 HORAS DE REACCIÓN APLICANDO 50, 100, 150, 200 Y 250 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MANTENIENDO UNA DOSIS DE 3 mM FeSO<sub>4</sub>; PH 3, T=25°C**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

En la Figura 4.6 se muestra la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  remanente con respecto a la dosis inicial de este oxidante. Este parámetro es un excelente criterio de selección de la dosis óptima, pues busca mantener la eficiencia del proceso a un coste económico razonable.



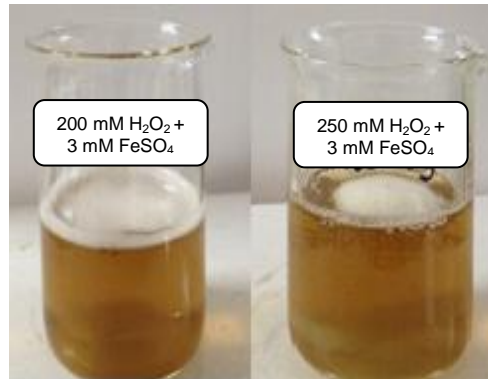
**FIGURA 4.6. VARIACIÓN DEL  $\text{H}_2\text{O}_2$  RESIDUAL LUEGO DE 3 HORAS DE REACCIÓN APLICANDO 50, 100, 150, 200 Y 250 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  MANTENIENDO UNA DOSIS DE 3 mM  $\text{FeSO}_4$ ; PH 3, T=25°C**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

Se observa que la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual está directamente relacionada con la concentración inicial de ésta. Este remanente representa el 4-10% del  $\text{H}_2\text{O}_2$  aplicado en las dosis de 50 a 200

mM. En el caso de la dosis de 250 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se observa que un 20% de éste no reacciona, mientras que con las dosis de 100, 150 y 200 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se aprecia que el 90% del oxidante es aprovechado. Al aplicar 50 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el remanente es de 2 mM a las 3 horas de reacción, lo que implica que la leve reducción ocurrida en la Figura 4.5a) desde las 3 horas hasta 24 horas es generada por la acción coagulante del Fe<sup>3+</sup> formado.

La remoción de materia orgánica a las 3 horas es en promedio 40% para dosis de 150 y 200 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Similar resultado se obtuvo con 250 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin embargo, ésta se descarta porque el remanente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es alto en comparación a las otras dosis. Se concluye que se requiere una relación aproximada de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[COT]<sub>inicial</sub> de 3 a 4, por lo que la dosis óptima se establece en el rango de 150-200 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para una concentración de FeSO<sub>4</sub> de 3 mM, el cual será estudiado en el siguiente apartado para su optimización. En la Figura 4.7 se presentan imágenes de las muestras durante el tratamiento de Fenton a los 20 minutos de reacción cada una con 200 mM y 250 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y una concentración de FeSO<sub>4</sub> de 3 mM.



**FIGURA 4.7. ASPECTO DE LAS MUESTRAS LUEGO DE 20 MINUTOS DE REACCIÓN APLICANDO 200 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ 3 mM FeSO<sub>4</sub>, Y 250 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ 3 mM FeSO<sub>4</sub>**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E.

La formación de espuma es un indicador del desprendimiento de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> debido a la reacción de la materia orgánica con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Obsérvese que el reactor que contiene 200 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> muestra una formación de espuma, mayor que con 250 mM. En cuanto a coloración, la muestra decantada a pH 3 presenta un color rosa pálido, luego de iniciado el tratamiento de Fenton toma un color café anaranjado, cambiando durante la reacción hasta llegar a un color verde pálido. Cabe recalcar, que las muestras antes de ser analizadas son sometidas a neutralización con NaOH 1 M de tal manera que el catalizador precipite, luego se adiciona catalasa en solución para eliminar trazas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y finalmente son filtradas con filtros de celulosa para jeringa de 0,45 µm de porosidad.

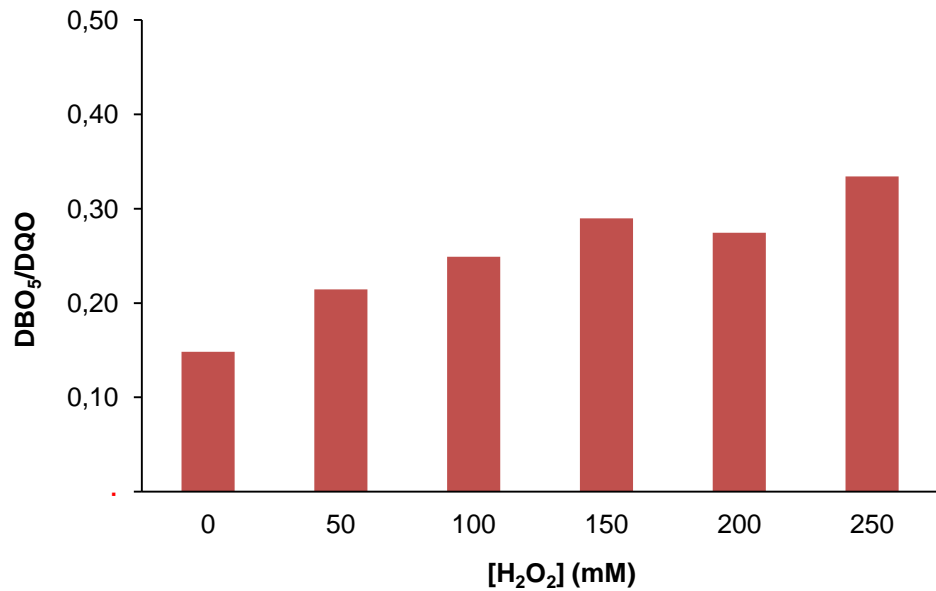
Este procedimiento se realiza para detener la reacción y evitar que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el hierro interfieran en los análisis. La neutralización clarifica la muestra tratada y genera lodos de color marrón cuyo volumen se estima en  $0.1 \text{ m}^3/\text{m}^3$  de agua tratada (Figura 4.7A).



**FIGURA 4.7A. CONO IMHOFF PARA DETERMINACIÓN DE LODOS GENERADOS LUEGO DE NEUTRALIZACIÓN EN EL PROCESO DE FENTON.**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E.

La Figura 4.8 muestra la variación del índice de biodegradabilidad  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  con respecto a la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosificada en las reacciones de Fenton con 3 mM de  $\text{FeSO}_4$ .



**FIGURA 4.8. VARIACIÓN DEL ÍNDICE DE BIODEGRADABILIDAD LUEGO DE 3 HORAS DE REACCIÓN APLICANDO 50, 100, 150, 200 Y 250 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MANTENIENDO UNA DOSIS DE 3 mM FeSO<sub>4</sub>; PH 3, T=25°C.**

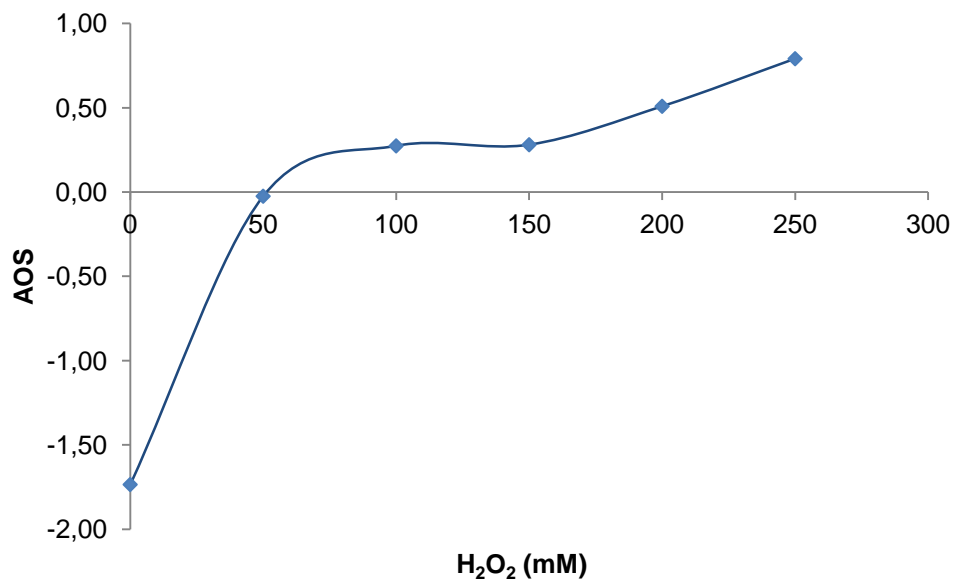
Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

El índice de biodegradabilidad experimenta un aumento desde 0,29 hasta un máximo de 0,33 al utilizar una dosis entre 150 mM y 250 de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 3 mM de Fe(II) a temperatura ambiente con lo que se logra duplicar la biodegradabilidad inicial de 0,17 de la muestra. Finalmente, a las 24 horas se observa que ésta aumenta hasta 0,55 en el caso de las dosis de 150 y 200 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Finalmente, el Estado de Oxidación Promedio (AOS, *Average Oxidation State*) es un parámetro que emplea las concentraciones molares de COT y DQO para conocer el grado de oxidación de aguas residuales [83, 84]; se calcula de la siguiente manera.

$$AOS = \frac{4(COT - DQO)}{COT}$$

Un incremento del AOS está relacionado a un aumento en la biodegradabilidad [85] y reducción de la toxicidad [86]. Este parámetro puede alcanzar un valor máximo de 4, para el CO<sub>2</sub>, y -4, para CH<sub>4</sub>, que corresponden a los estados más oxidado y más reducido del carbono, respectivamente [83]. La Figura 4.9 muestra la evolución del estado de oxidación promedio (AOS) de la muestra que fue sometida al proceso de Fenton con dosis de 50-250 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 3 mM de FeSO<sub>4</sub>.



**FIGURA 4.9. VARIACIÓN DEL AOS LUEGO DE 3 HORAS DE REACCIÓN APLICANDO 50, 100, 150, 200 Y 250 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> MANTENIENDO UNA DOSIS DE 3 mM FESO<sub>4</sub>; PH 3, T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

Al aumentar la dosis del oxidante, es evidente el incremento del AOS hasta un valor máximo de 0.79. Esta curva corrobora los resultados obtenidos en la Figura 4.8 que muestra el aumento de la biodegradabilidad del efluente tratado.

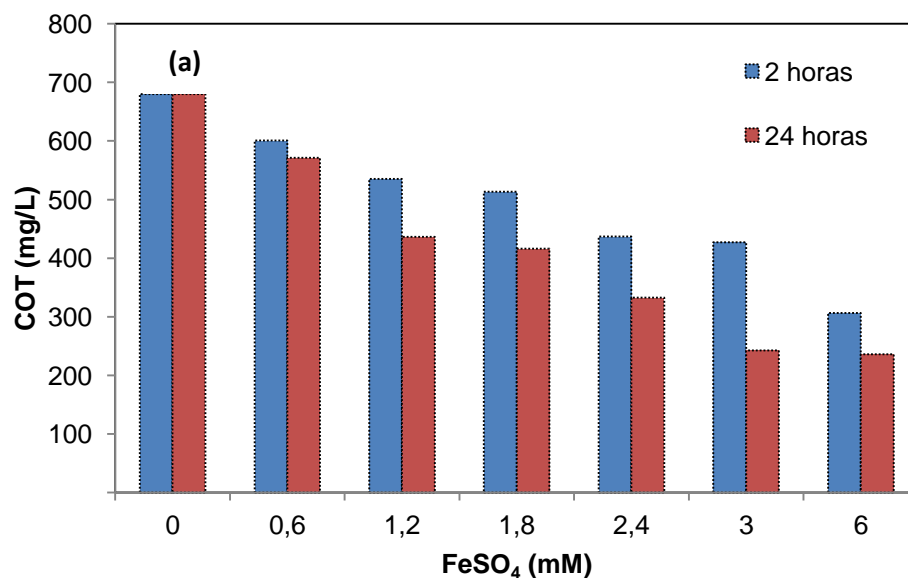
#### **4.3.2. Efecto de la concentración del FeSO<sub>4</sub>**

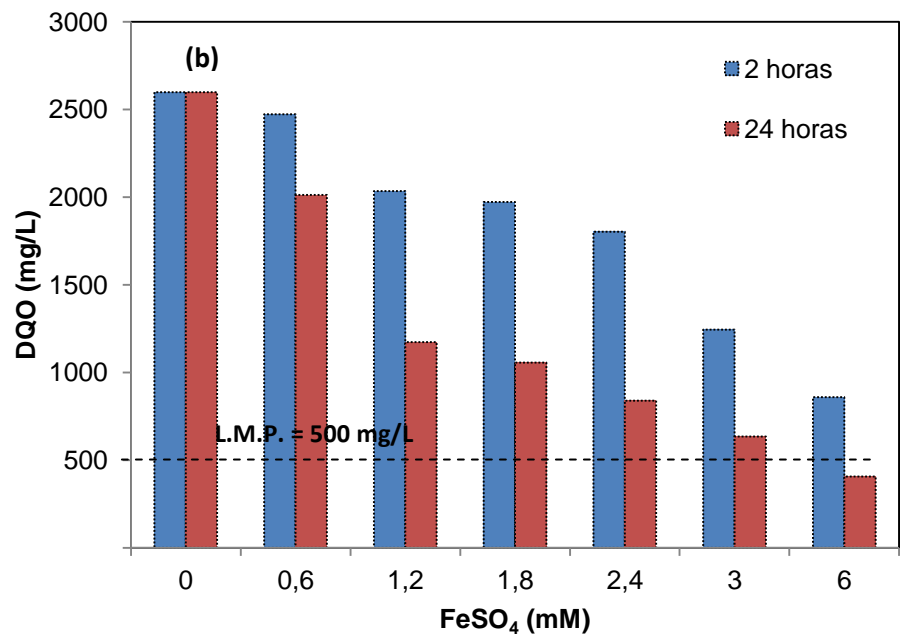
El sulfato de hierro (II) heptahidratado ha sido considerado por mucho tiempo como una de las más importantes fuentes de hierro a ser utilizado durante las reacciones de Fenton debido a



su toxicidad nula y su bajo coste [87, 88, 89]. Los radicales hidroxilos generados durante el proceso de Fenton podrían verse afectados por el efecto *scavenging* debido al exceso de  $\text{Fe}^{2+}$  en el sistema [90], por ello la importancia de optimizar la dosificación de  $\text{FeSO}_4$  tal como se hizo con el agente oxidante.

Por esta razón, se dosificarán las dosis de 0,6, 1,2, 1,8, 2,4, 3,0, y 6,0 mM de  $\text{FeSO}_4$  de acuerdo a la Tabla mostrada en el Capítulo 3 de Metodología Experimental. Los resultados de los análisis de COT y DQO que se obtuvieron luego de 2 y 24 horas de reacción aplicando las dosis mencionadas se muestran en la Figura 4.10.





**FIGURA 4.10.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 FeSO<sub>4</sub> MANTENIENDO UNA DOSIS DE 200 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; PH 3, T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

El COT y la DQO evidencian reducirse con el aumento de la concentración del catalizador agregado al sistema. Con la dosis de 3 y 6 mM de FeSO<sub>4</sub> se obtienen remociones de 64% a las 24 horas, valor que difiere significativamente con el 37% alcanzado a las 2 horas, lo que indica que se requiere incrementar la temperatura para aumentar la velocidad de reacción y reducir el consumo de reactivos, o aplicar radiación ultravioleta (proceso de

foto-Fenton) al reactor para favorecer las reacciones de oxidación [91, 92].

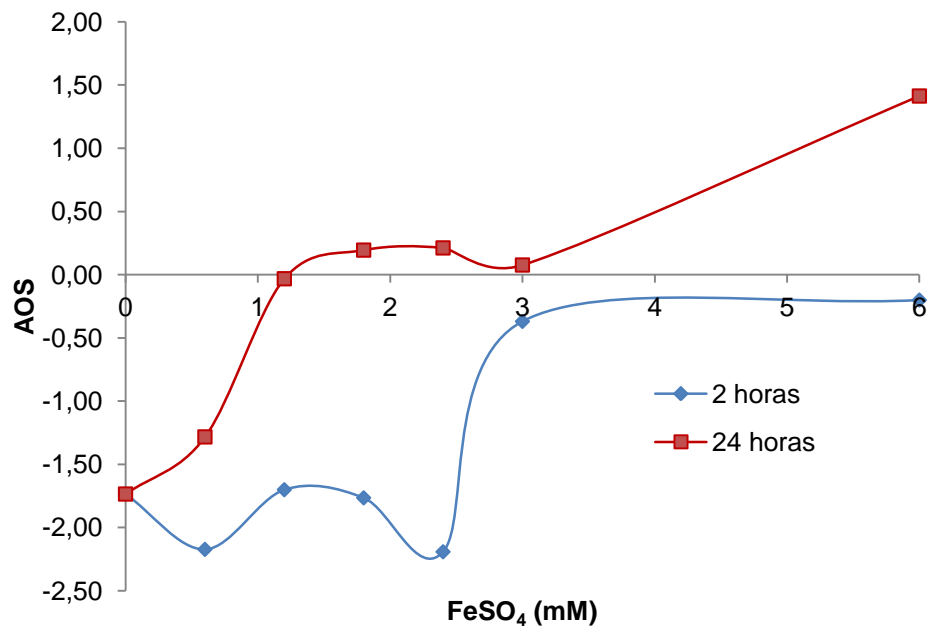
Por otro lado, la DQO logra reducirse en 67% en el tratamiento de Fenton con dosis de 6 mM de  $\text{FeSO}_4$ , mientras que con 3 mM la remoción de DQO es de 52% a las dos horas de reacción. A las 24 horas el aumento de la DQO se da en 23 y 17 puntos porcentuales, con 3 mM y 6 mM  $\text{FeSO}_4$ , respectivamente, lo que podría ser logrado en menos tiempo a temperaturas más altas o luz UV, como ya se indicó. A menores dosis de catalizador, se observa que las reacciones de Fenton logran menos eficiencias de degradación de materia orgánica, sobre todo con 0,6 mM  $\text{FeSO}_4$  en cuyo caso no se perciben remociones significantes de DQO. La Figura 4.11 muestra el momento en el que el efluente de la industria gráfica es tratado con distintas concentraciones de reactivos de Fenton a los 5 minutos de reacción.



**FIGURA 4.11. ASPECTO DE LAS MUESTRAS LUEGO DE 5 MINUTOS DE REACCIÓN APLICANDO 200 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Y 3 mM FeSO<sub>4</sub> (IZQUIERDA) Y APLICANDO 200 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Y 0.6 mM FeSO<sub>4</sub> (DERECHA); PH 3, T=25°C**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E.

Las imágenes anteriores ayudan a contrastar las velocidades de reacción de cada sistema, pues el burbujeo y la presencia de espuma blanca son indicadores de la cinética de la reacción. Evidentemente en el reactor con 3 mM de catalizador existe una reacción más acelerada que en la muestra tratada con 0.6 mM de FeSO<sub>4</sub>, reactor en el que la generación de espuma y burbujeo es poco apreciable. La variación del AOS después de 2 y 24 horas se presenta en la Figura 4.12.

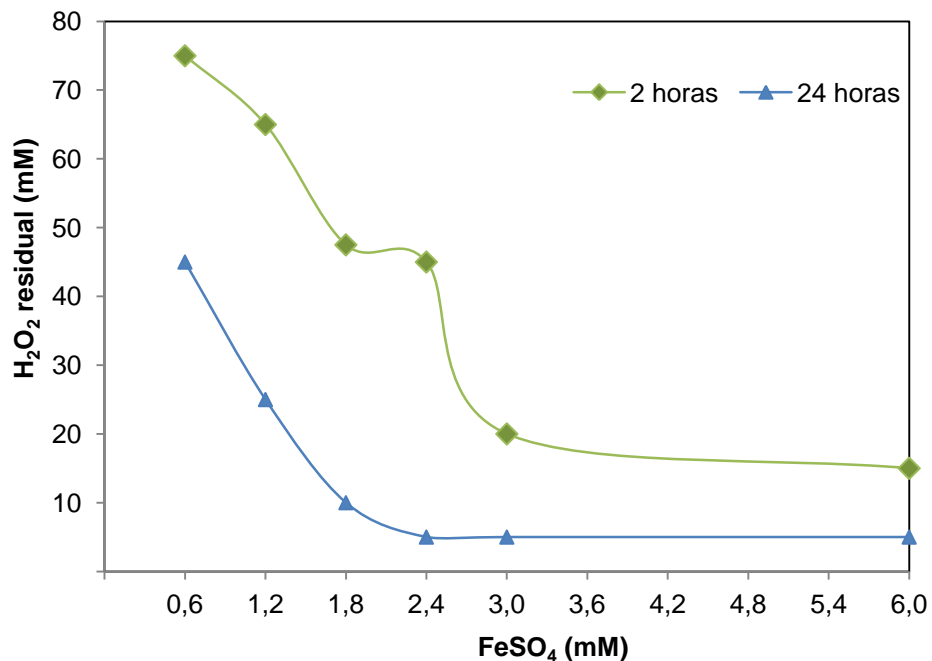


**FIGURA 4.12. VARIACIÓN DEL AOS LUEGO DE 2 Y 24 HORAS DE REACCIÓN APLICANDO 0,6, 1,2, 1,8, 2,4, 3 Y 6 mM FeSO<sub>4</sub> MANTENIENDO UNA DOSIS DE 200 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; PH 3, T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

A las 2 horas de reacción, la variación del AOS es despreciable con dosis de 0,6 – 2,4 mM FeSO<sub>4</sub>. Sin embargo, al aumentar la dosis a 3 mM se evidencia un aumento en el grado de oxidación desde -1,74 hasta -0,37, valor que no difiere significativamente con el obtenido con 6 mM. Además, nótese el apreciable aumento del AOS luego de 24 horas, lo que muestra la importancia de acelerar la reacción para alcanzar tales eficiencias en menores tiempos. Finalmente, se determinó la cantidad de

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual empleando el método de titulación con permanganato de potasio [93] luego de 2 y 24 horas de reacción (Figura 4.13).



**FIGURA 4.13. VARIACIÓN DEL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> RESIDUAL LUEGO DE 2 Y 24 HORAS DE REACCIÓN APLICANDO 0,6, 1,2, 1,8, 2,4, 3 Y 6 mM FeSO<sub>4</sub> MANTENIENDO UNA DOSIS DE 200 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; PH 3, T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

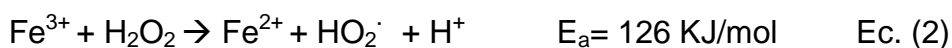
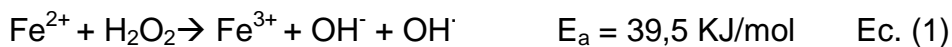
Obsérvese como la cantidad de FeSO<sub>4</sub> influye directamente en la velocidad de reacción pues al agregar 6 mM de catalizador, la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que se ha consumido es del 98% a las 2 horas, mientras que con 0,6 mM de FeSO<sub>4</sub> el porcentaje consumido es

de 63%. Realizando una comparación con los resultados mostrados en la Figura 4.10a) en la que el COT es reducido 27 y 10 puntos porcentuales más entre las 2 y 24 horas de tratamiento con las dosis de 3 y 6 mM de FeSO<sub>4</sub> y 200 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se deduce que una parte de la degradación de la materia orgánica podría verse producida por la coagulación causada por el Fe<sup>3+</sup>.

Durante el transcurso de la reacción, se percibió un olor que se desprendía similar al que presentan ciertos ácidos orgánicos fuertes, con lo que se prevé podrían ser ácido oxálico o fórmico.

#### 4.3.3. Efecto de la temperatura en las reacciones de Fenton

En las reacciones de Fenton, el peróxido de hidrógeno puede reducir el Fe<sup>3+</sup> formado en la reacción principal a Fe<sup>2+</sup>. Las reacciones mostradas en las Ec. (1) y (2) indican las energías de activación necesarias para que ocurran y muestran como la segunda reacción, lenta y endotérmica [94, 95], requiere de mayor energía que la primera.



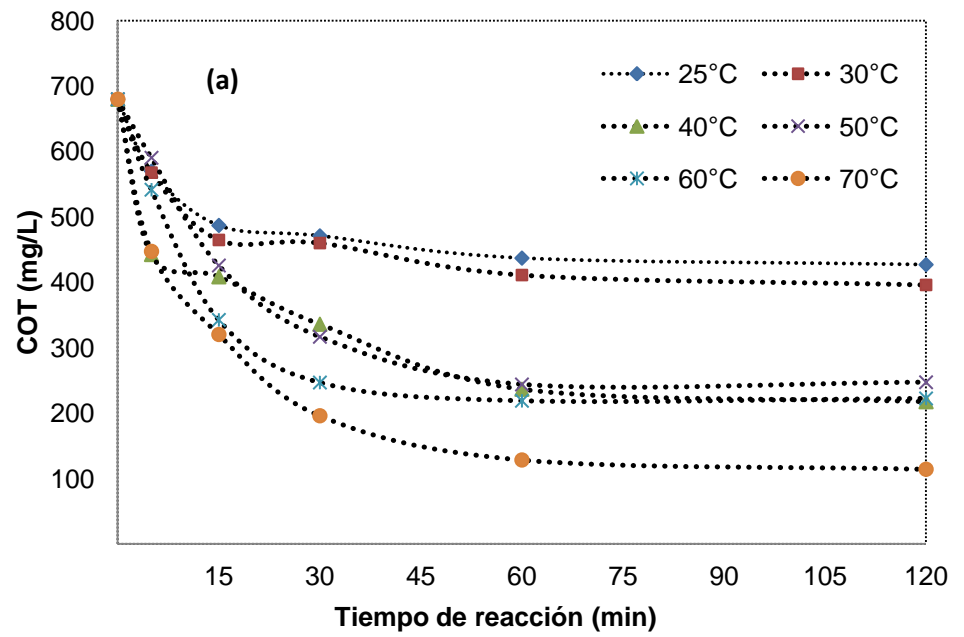
Por tanto, un aumento de la temperatura puede acelerar la segunda reacción [30], regenerando el  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  incentivando el proceso de oxidación como se ha reportado en otros estudios [95, 97]. Este factor ha sido aprovechado en estudios anteriores [98,99], sin embargo, es importante considerar que al exceder cierto grado de temperatura se podría favorecer la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en oxígeno y agua [100], ésta temperatura no debería exceder los  $45^\circ\text{C}$  a presión atmosférica [101].

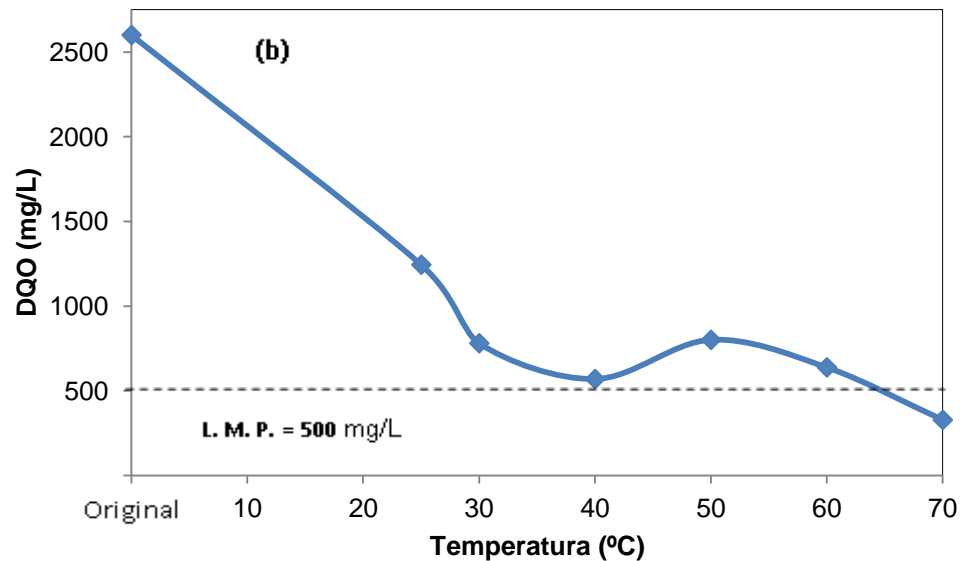
En el apartado anterior, se observó que en el caso de la prueba con 200 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 3 mM de  $\text{FeSO}_4$ , la remoción del COT fue del 37% a las 2 horas de reacción, mientras que a las 24 horas este valor casi se duplicó alcanzando el 64%. Por esta razón, se justifica el estudio del efecto de la temperatura en la muestra de la industria gráfica investigada con el fin de determinar si es factible reducir la concentración de los reactivos de Fenton.

Las pruebas fueron llevadas a cabo variando la temperatura a  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  y  $70^\circ\text{C}$  aplicando concentraciones de 200 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 3 mM de  $\text{FeSO}_4$  a pH 3. La temperatura del reactor fue continuamente monitoreada con termómetros para



evitar desviaciones. En la Figura 4.14 se presentan los resultados de los experimentos realizados.





**FIGURA 4.14. VARIACIÓN DEL A) COT DURANTE LAS REACCIONES DE FENTON Y LA B) DQO A LAS 2 HORAS, APLICANDO 200 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Y 3 mM FeSO<sub>4</sub>; PH 3, T=25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C Y 70°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

Se observa que a 30°C la remoción de la materia orgánica a las 2 horas no se ve afectada significativamente, sin embargo, ésta aumenta 23 puntos porcentuales al aplicar temperaturas entre 40°C a 60°C. A 70°C, se observa una eficiencia aún más alta que llega al 83%. Se observa además que al aumentar la temperatura, no solo aumenta la cantidad de materia orgánica oxidada sino la velocidad con la que ésta es degradada.

En cuanto a la DQO, se determinó la variación a las 2 horas, en la Figura 4.14b) se observa que a partir de 30°C se obtiene una remoción del 70% de la DQO, superando el 52% obtenido a temperatura ambiente, es decir, aumenta 18 puntos porcentuales. La reducción de la DQO es similar en las demás temperaturas, excepto a 70°C en la que se eleva a un 87%. Luego de este análisis, se determina que la temperatura óptima de reacción estaría entre 40°C y 70°C, seleccionándose 40°C para economizar costes. Adicionalmente, hay que tener en cuenta que muchas veces la temperatura de muchos efluentes industriales suele ser notablemente más alta que la ambiental, necesitando muchas veces de sistemas de refrigeración antes de su vertido [102]. Por tanto, la gestión adecuada de la temperatura de estos efluentes puede suponer un importante ahorro económico, a la vez que se favorece la eficiencia del tratamiento mediante Fenton.

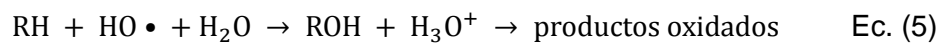
Finalmente, la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remanente a las dos horas de reacción, se estableció en 5 mM al aplicar temperaturas entre 30°C y 60°C y fue de 1.5 mM a 70°C, siendo éstas inferiores a los 20 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remanente encontrado a temperatura ambiente a

ese tiempo. Esto indica que al elevar la temperatura se consigue reducir aún más la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual, factor de gran importancia considerando que este oxidante es tóxico [103] y eliminarlo de la muestra antes de un tratamiento biológico posterior sería menos costoso. La generación de lodos no se vio afectada por la temperatura, pues en promedio el volumen coincidió con el obtenido a temperatura ambiente el cual fue de  $0,1 \text{ m}^3$  de lodos por cada  $\text{m}^3$  de agua tratada.

#### **4.4. Proceso de foto-Fenton**

El tratamiento de foto-Fenton promueve la generación de iones  $\text{OH}\cdot$  acelerando la oxidación de contaminantes orgánicos, incluso compuestos aromáticos y alifáticos [96, 104]. Las reacciones de Fenton emplean el  $\text{Fe}^{2+}$  como catalizador para incrementar la velocidad de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  que genera radicales  $\text{OH}\cdot$ . En esta reacción los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se regeneran lentamente por lo que se acumulan conforme los iones  $\text{Fe}^{2+}$  se transforman, deteniéndose la reacción en el momento en el que el  $\text{Fe}^{2+}$  deja estar presente en la reacción, en ocasiones antes de que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se consuma por completo [96]. Sin embargo, en el tratamiento de foto-Fenton el ion ferroso es regenerado a ion férrico de manera foto-química acelerando significativamente las

reacciones de oxidación. Las ecuaciones que se muestran a continuación describen el proceso [105, 106]:



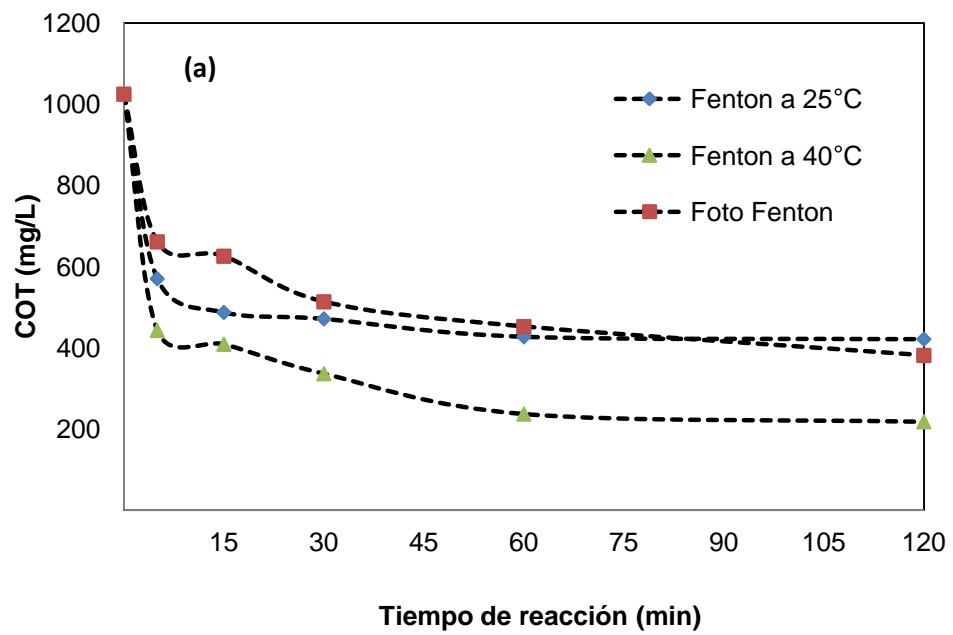
En la Ec. (6) se muestra como el  $\text{Fe}^{3+}$  generado en la Ec. (3) y (4) es continuamente reducido a  $\text{Fe}^{2+}$  reiniciando las reacciones de Fenton con la intervención del ion ferroso fotogenerado [106].

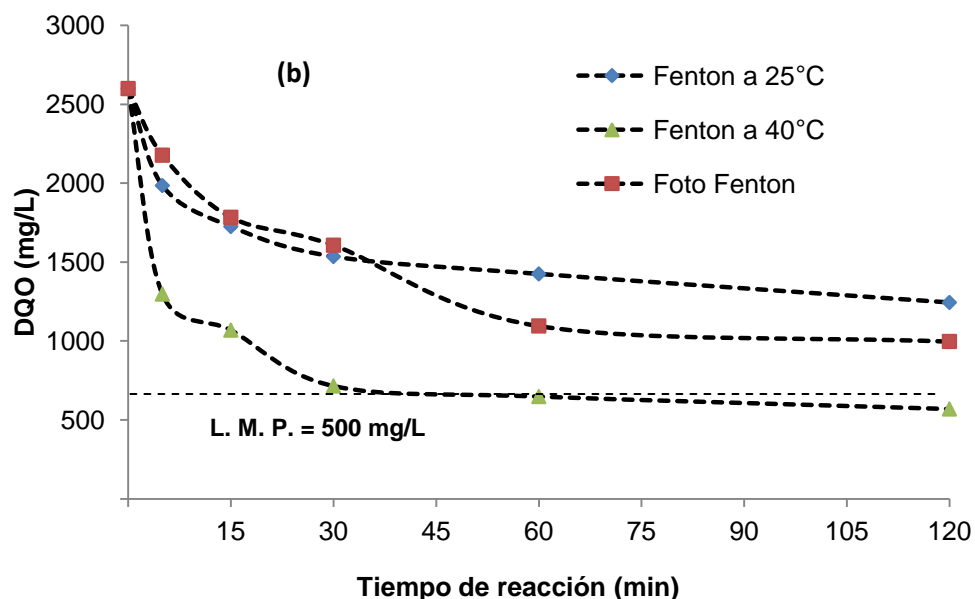


Las pruebas se llevaron a cabo en reactores de 250 ml dentro de un compartimiento completamente cerrado en el que se irradiaba luz ultravioleta empleando lámparas con una  $\lambda$  de 254 nm como se mencionó en el Capítulo 3 de Metodología Experimental. Las dosificaciones de reactivos de Fenton empleadas fueron 200 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 3 mM de  $\text{FeSO}_4$ .

Con el fin de realizar una comparación, en la Figura 4.15 se presentan los resultados de los análisis de COT y DQO del proceso de foto-Fenton

junto con los obtenidos en el proceso de Fenton a 25°C y a 40°C a 2 horas de reacción.





**FIGURA 4.15. 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 ( $\lambda=254$  NM) APLICANDO 200 mM  $H_2O_2$  Y 3 mM  $FeSO_4$ ; PH 3.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

La reducción del COT no resulta diferir significativamente entre los procesos de foto-Fenton y Fenton a 25°C, pues a lo largo de la reacción los porcentajes de remoción evolucionan casi paralelamente a partir del minuto 30. El porcentaje de remoción en ambos procesos mencionados es en promedio 35% en la primera hora, sin embargo, al añadir calor al sistema hasta lograr una temperatura de 40°C los resultados muestran ser mejores, pues a 1 hora de reacción se alcanza un 65% de remoción. La DQO se reduce un 58% en la primera hora en el proceso de foto-

Fenton, superando en 13 puntos porcentuales al logrado sin luz UV, aunque sigue siendo inferior al 75% obtenido a 40°C en el mismo tiempo. No existe diferencia significativa en la remoción a 1 hora y 2 horas. Cabe resaltar que en el sistema de foto-Fenton, la temperatura aumentó a 35°C debido a la radiación UV, factor que incide directamente en el incremento de la eficiencia de remoción de la materia orgánica.

En la Figura 4.16 se presenta el aspecto de la muestra del efluente de la industria gráfica luego del proceso de Fenton y foto-Fenton. Se aprecia la clarificación del efluente luego de la neutralización con NaOH así como la formación de lodos de color café claro.





**FIGURA 4.16. ASPECTO DE MUESTRAS DECANTADAS A PH 3, Y POSTERIORMENTE TRATADAS CON LOS TRATAMIENTOS DE FENTON Y FOTO-FENTON APLICANDO 200 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Y 3 mM FeSO<sub>4</sub>.**

**Fuente:** Landívar V. y Marín E.

Finalmente, se concluye que la luz ultravioleta aplicada en el proceso de foto-Fenton no mejora significativamente la remoción de materia orgánica en el efluente estudiado, por esta razón se descarta el uso de luz ultravioleta.

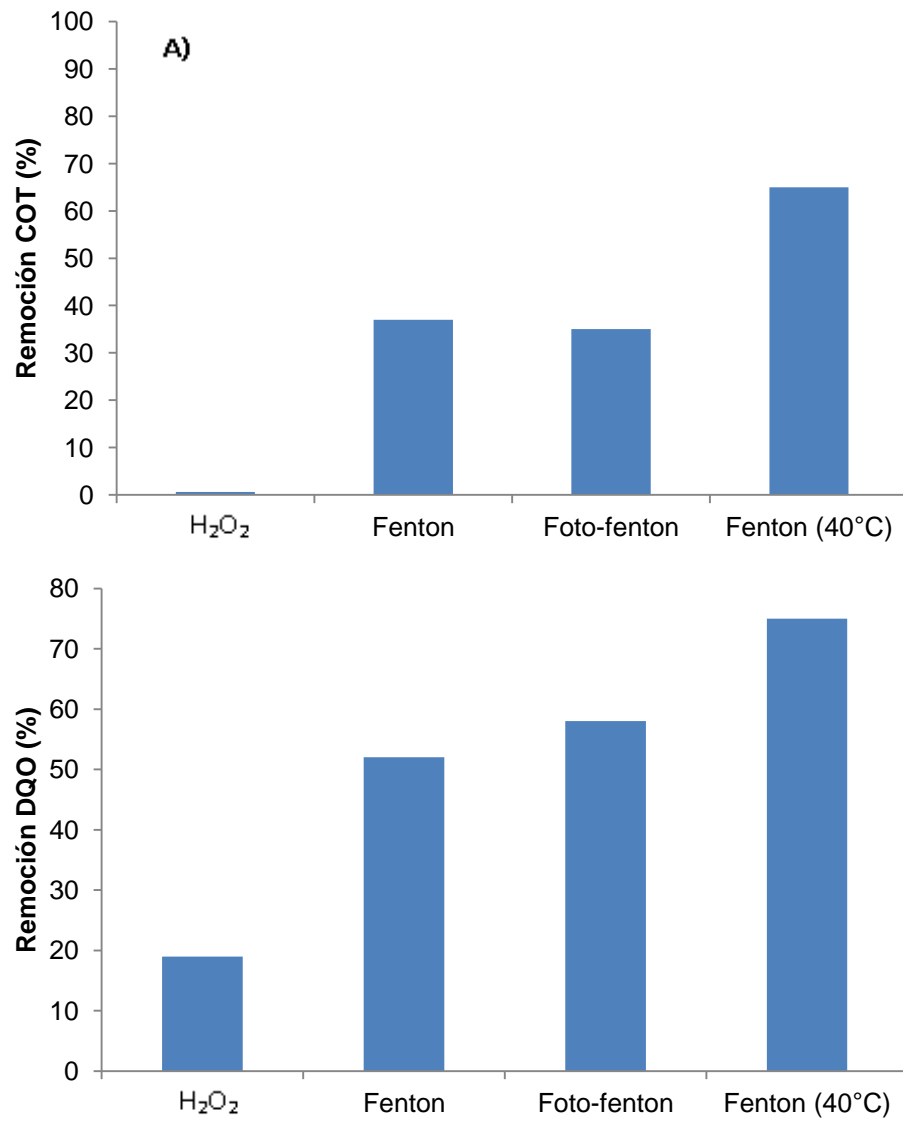
#### **4.5. Comparación de los tratamientos de oxidación**

En las Figuras 4.17-4.20 se comparan las eficiencias de los distintos tratamientos de oxidación estudiados, en las mejores condiciones, en la reducción del COT, DQO, color y en el aumento de la relación DBO<sub>5</sub>/DQO. En este resumen se incluyen además los resultados de la

aplicación de peróxido de hidrógeno sólo que demuestra ser eficiente para la eliminación del color, empero no mineraliza y apenas reduce la DQO. Estos resultados indican que el compuesto responsable del color tiene un potencial de oxidación suficientemente bajo para poder ser oxidado por el  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

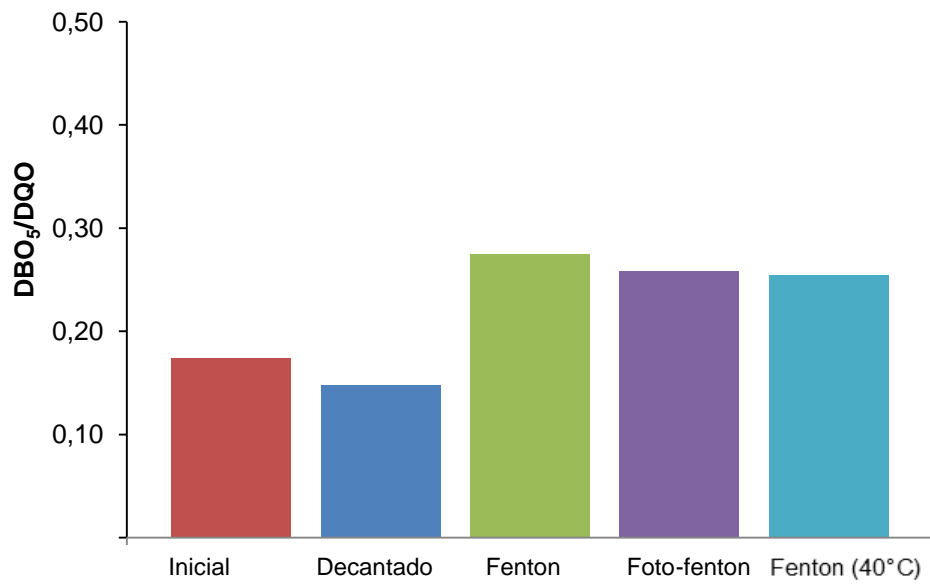
Otro aspecto a destacar de estos resultados es que el proceso de foto-Fenton apenas mejora los parámetros estudiados respecto a la reacción de Fenton. Como se ha indicado con sólo  $\text{H}_2\text{O}_2$  el color se elimina y por tanto la baja eficiencia del foto-Fenton no puede deberse a interferencias producidas por la presencia de color. Por otra parte, el balance que se ha realizado de la concentración residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que queda después de tres horas de reacción indica que se ha consumido prácticamente todo el oxidante. Por tanto, no se puede indicar que el hierro esté siendo complejado por alguno de los compuestos presentes y por ello esté inhibiendo las reacciones de Fenton o Fenton-like. También se ha observado que una mayor dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no mejora ni la reducción del COT ni la DQO (Figura 4.5). Sin embargo, al aumentar la temperatura observamos casi una reducción total del COT y la DQO. Teniendo en cuenta los razonamientos indicados anteriormente se

podría indicar que al aumentar la temperatura tiene lugar una más eficiente reacción de los radicales  $\cdot\text{OH}$  con la materia orgánica.



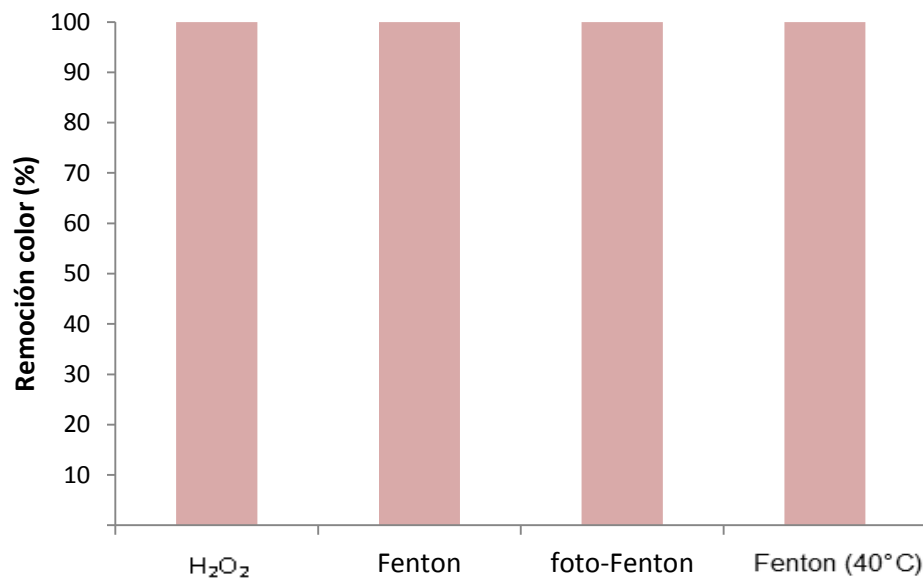
**FIGURA 4.17. COMPARACIÓN DEL PORCENTAJE DE REDUCCIÓN DE A) COT Y B) DQO CON LOS TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN APLICADOS.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.



**FIGURA 4.18. COMPARACIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LA DBO<sub>5</sub>/DQO DESPUÉS DE LOS TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN APLICADOS.**

**Elaborado por:** Landívar V. y Marín E.



**FIGURA 4.19.COMPARACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DEL COLOR CON LOS TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN APLICADOS A LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS DIFERENTES INDUSTRIAS.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

#### **4.6.Tratamiento con biofiltros de lecho vegetal**

En estudios anteriores se ha demostrado que la degradación de materiales orgánicos complejos en ácidos orgánicos fragmentados aumenta la probabilidad de que el agua residual reaccione de manera positiva a procesos convencionales, como floculación o biotratamiento [107, 108]. El tratamiento de Fenton ha demostrado tener buenos resultados, sin embargo considerando el alto coste que representa el uso de reactivos químicos que se requieren y el buen rendimiento que

han demostrado tener los biofiltros de lecho vegetal [109, 110] se plantea combinarlos para estudiar los resultados que estas dos técnicas podrían ejercer en el efluente de la industria gráfica estudiada. En esta sección del estudio se analizará la combinación proceso de Fenton-biofiltros.

El tratamiento de Fenton se efectuará a 40°C aplicando la mitad de las dosis de reactivos determinados como óptimos, es decir, 100 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 1,5 mM de FeSO<sub>4</sub>, con el fin de verificar la posibilidad de reducir costes. Luego, se lo hará pasar por los biofiltros de palmera y balsa. Es importante mencionar que el análisis de carbón orgánico total del agua pasada por los biofiltros fue realizado en varias ocasiones hasta conseguir un COT casi constante, debido a que los primeros volúmenes filtrados podrían contener un alto porcentaje de agua residual doméstica utilizada durante el acondicionamiento de los biofiltros como se explica en el Capítulo 3 de Metodología Experimental. En la Tabla XV, se muestran los resultados.

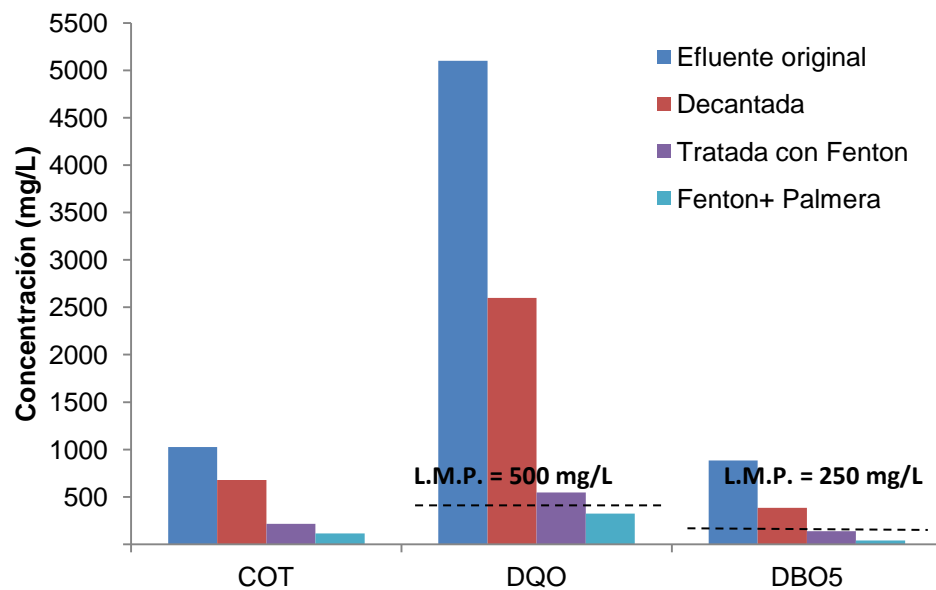
**TABLA XV. RESULTADOS DE COT Y DQO LUEGO DE APLICAR EL PROCESO DE FENTON Y EL TRATAMIENTO BIOLÓGICO CON BALSA Y PALMA**

| Tratamiento   | COT (mg/L)   | Remoc. COT (%) | DQO (mg/L) | Remoc. DQO (%) | DBO <sub>5</sub> (mg/L) | Remoc. DBO <sub>5</sub> (%) |
|---|--------------|----------------|------------|----------------|-------------------------|-----------------------------|
| Muestra Original  | 1025         | --             | 5100       | --             | 886                     | --                          |
| Ajuste del pH a 3   | 680          | 0              | 2600       | 0              | 386                     | 0                           |
| Fenton: 100 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 1,5 mM Fe(II) a 40°C | 217,4        | 68             | 546        | 79             | 270                     | 64                          |
| Fenton + biofiltro de balsa   | 82,31 ±9,33  | 88             | 145,5      | 94             | 32                      | 92                          |
| Fenton + biofiltro de palmera                                       | 113,9 ±35,39 | 83             | 324,5      | 88             | 42                      | 89                          |

**Elaborado por:** Landívar V. y Marín E.

Se observa que luego del tratamiento de Fenton, la muestra contiene aun material recalcitrante que es degradado en el tratamiento biológico posterior. El COT y la DQO se reducen hasta 82,31 mg/L y 145,5 mg/L, respectivamente, al emplear la balsa, demostrando mayor eficiencia con respecto a la palmera que removió menor cantidad de materia orgánica. Este resultado podría deberse a que la palmera, aun después de haber sido continuamente lavada con agua potable, desprende material orgánico que es cedido al agua que pasa a través de ella, evidenciándose en la coloración del agua al final del tratamiento.

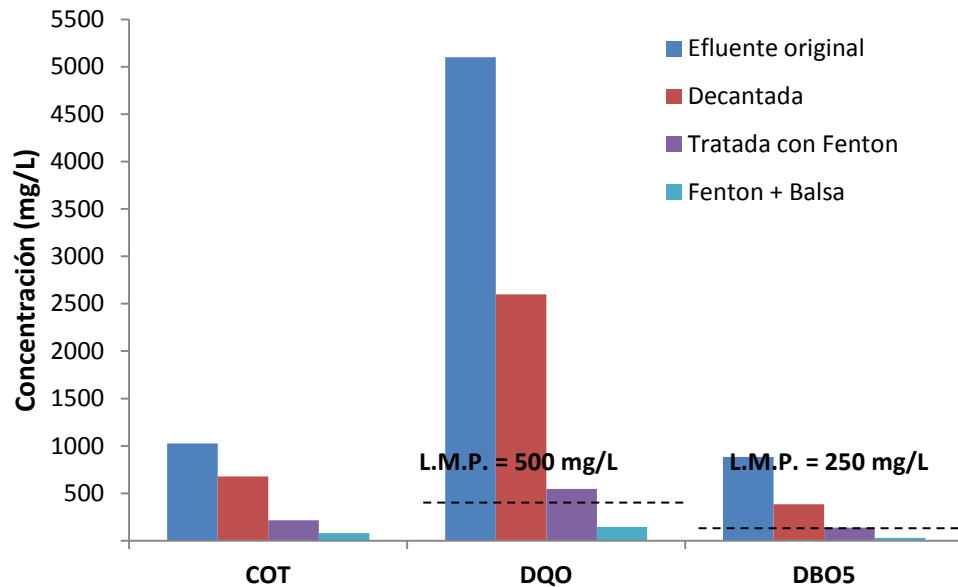
Finalmente, se presentan los resultados de COT, DQO y DBO<sub>5</sub> obtenidos al aplicar el proceso de Fenton seguido de los biofiltros de balsa y palmera indicando los límites máximos permitidos (L.M.P.) establecidos en la ley ambiental ecuatoriana vigente [111] (Figuras 4.18 y 4.19).



**FIGURA 4.20. VARIACIÓN DEL COT, LA DQO Y LA DBO<sub>5</sub> LUEGO DEL TRATAMIENTO DE FENTON CON 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Y 1.5 mM FeSO<sub>4</sub> Y EL TRATAMIENTO CON BIOFILTRO DE PALMERA; T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.





**FIGURA 4.21. VARIACIÓN DEL COT, LA DQO Y LA DBO<sub>5</sub> LUEGO DEL TRATAMIENTO DE FENTON CON 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Y 1.5 mM FeSO<sub>4</sub> Y EL TRATAMIENTO CON BIOFILTRO DE BALSA; T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

Tomando en consideración, el coste económico que representa el uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el tratamiento, se plantea realizar una prueba adicional en la que se reducen la concentración del oxidante a la mitad, es decir 50 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 1,5 mM de FeSO<sub>4</sub> aplicando inmediatamente el tratamiento biológico con balsa blanca. Esto se efectúa con el fin de comprobar si las eficiencias de remoción de COT y DQO resultan ser similares a las obtenidas con 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 1,5 mM FeSO<sub>4</sub>. En la Tabla XVI, se muestran los resultados obtenidos.

**TABLA XVI. RESULTADOS DE COT Y DQO LUEGO DE 2 HORAS DE REACCIÓN APLICANDO 50 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Y 1,5 mM FeSO<sub>4</sub> Y POSTERIOR TRATAMIENTO CON BIOFILTRO DE BALSA**

| Tratamiento   | COT (mg/L) | Remoc. COT (%) | DQO (mg/L) | Remoc. DQO (%) |
|---|------------|----------------|------------|----------------|
| Original  | 840,1      | --             | 1730       | --             |
| Decantada a pH 3  | 754,7      | 0              | 1536       | 0              |
| Fenton:<br>50 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 1,5 mM Fe(II). | 591,8      | 22             | 1277       | 17             |
| Fenton + Biofiltro de balsa                                     | 581,9      | 23             | 979,3      | 36             |

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

Se observa que el COT es reducido en un 23% (581,9 mg/L) al final del tratamiento combinado. Este parámetro es reducido solo un 22% tras aplicar el proceso de Fenton, lo cual explica la ineficiencia del biofiltro de balsa en este caso, pues ingresa mayor cantidad de materia orgánica al sistema biológico. Por otro lado, la DQO se muestra elevada aún después de los tratamientos aplicados superando los 500 mg/L requeridos por la ley. Se descarta la aplicación de esta combinación de tratamientos con las dosis de 50 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 1,5 mM Fe(II).

#### 4.7. Caracterización de la balsa ecuatoriana y la palma canaria

En estudios previos se ha demostrado que la adsorción de tintas en celulosa ocurre dependiendo de la disposición molecular de la tinta, su concentración, la concentración del material al que se adhiere, entre otras variables [112, 113]. El objetivo de este apartado es definir algunas características de la palma canaria y la balsa ecuatoriana que puedan describir sus semejanzas y diferencias sometiéndolas a pruebas similares de adsorción con seis distintas tintas azoicas: ácidas, básicas y metílicas a temperatura ambiente y pH 7. Es importante que el pH se conserve en 7 considerando que se trata de indicadores que podrían tener alteraciones en su tonalidad solo con la variación de pH. La eliminación de color será monitoreada mediante espectrofotometría para lo cual primero se determinaron las longitudes de ondas máximas experimentales con las que se medirá la absorbancia de cada tinte azoico (Tabla XVII).

**TABLA XVII. LONGITUD DE ONDA MÁXIMA DE LOS TINTES AZOICOS ESTUDIADOS.**

| <b>Tinte</b>  | <b>Longitud de onda (nm)</b> |
|---------------|------------------------------|
| Violeta ácido | 525                          |
| Rojo ácido    | 518                          |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| Azul básico       | 609 |
| Rojo básico       | 510 |
| Naranja de metilo | 464 |
| Rojo de metilo    | 428 |

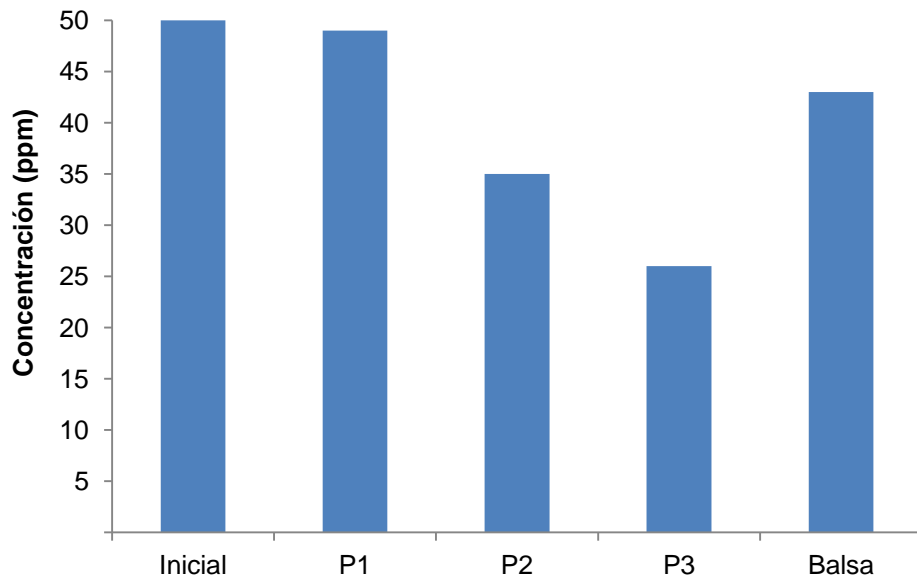
**Elaborado por:** Landívar V. y Marín E.

En el caso de la palma canaria, se contaba con tres muestras de palma en diferentes condiciones de lavado: palma sin lavar (P1), palma lavada con agua residual por 6 meses (P2) y palma lavada con agua residual por 1 año (P3). El primer análisis fue determinar si habría alguna importancia relevante en emplear cierto tipo de palma o si por lo contrario no influiría en los resultados obtenidos.

Se realizó un experimento colocando 100 ml de solución de Violeta Ácido 50 ppm en 10 mg de cada tipo de palma y 10 mg de balsa. Los resultados de la concentración final del tinte se muestran en la Figura 4.22.

Se observa que la capacidad de adsorción de la palma se incrementa empleando la palma tipo P3 que ha sido lavada continuamente con agua residual doméstica de la planta de tratamientos de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. La elevada coloración de la palma natural provocada por la presencia de lignina [114] contrarresta el proceso de adsorción del tinte añadido al sistema. Por esta razón, se decide emplear la palma tipo P3 en la realización de todos los experimentos posteriores.

Cabe indicar que la necesidad de lavado de la palma implica una desventaja frente a la balsa que no requiere de ningún tipo de tratamiento previo, pues realizando una prueba de varios días manteniendo en contacto el sustrato con agua potable, la balsa no desprendió ningún tipo de coloración a diferencia de la palma P1 y P2.

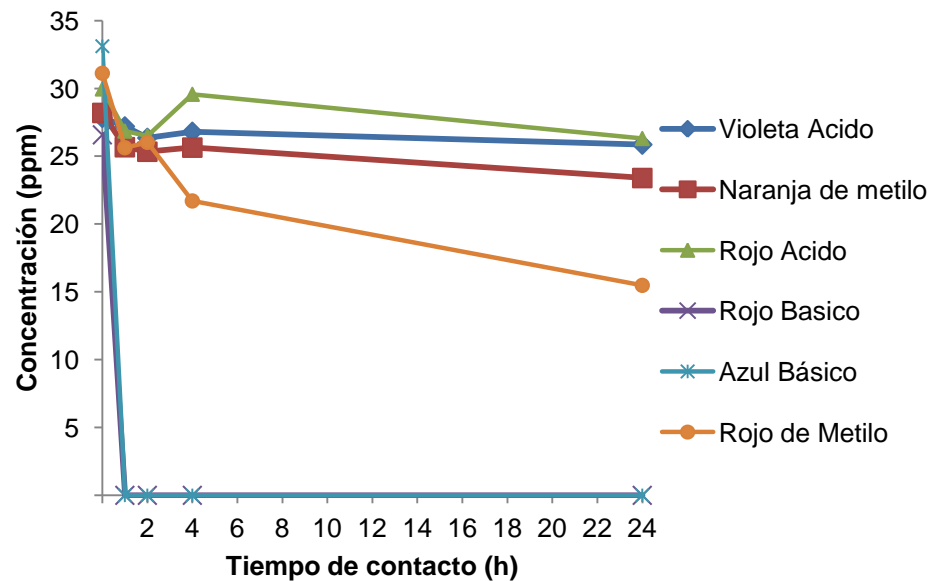


**FIGURA 4.22. COMPARACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LA Balsa ECUATORIANA Y LA PALMA CANARIA EN DIFERENTES CONDICIONES DE LAVADO. TIEMPO CONTACTO = 2 HORAS. MASA = 0,10 g; [VIOLETA ÁCIDO] = 50 ppm; pH 7; T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

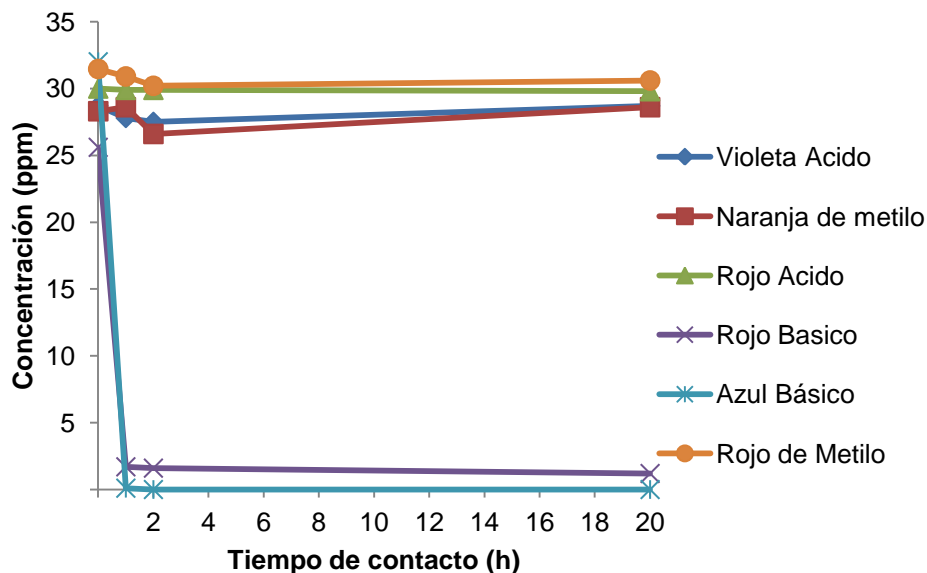
#### 4.7.1. Tiempo de contacto y mecanismo de adsorción

El mecanismo de adsorción de los 6 tintes en estudio se podrá estimar a partir de su comportamiento en presencia del adsorbente en condiciones determinadas. Las pruebas fueron realizadas empleando 100 ml de solución 100 ppm de cada uno de los 6 tintes y 0,5 g de palma y balsa. En las Figuras 4.23 y 4.24 se muestran la concentración del tinte a lo largo del tiempo luego de estar en contacto con la balsa y la palma.



**FIGURA 4.23. CINÉTICA DE REMOCIÓN DE COLOR POR ADSORCIÓN DE TINTES EN PALMA. MASA = 0,5 g; [TINTE] = 100 ppm; pH 7; T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.



**FIGURA 4.24. CINÉTICA DE REMOCIÓN DE COLOR POR ADSORCIÓN DE TINTES EN BALSA. MASA = 0,5 g; [TINTE] = 100 ppm; pH 7; T=25°C.**

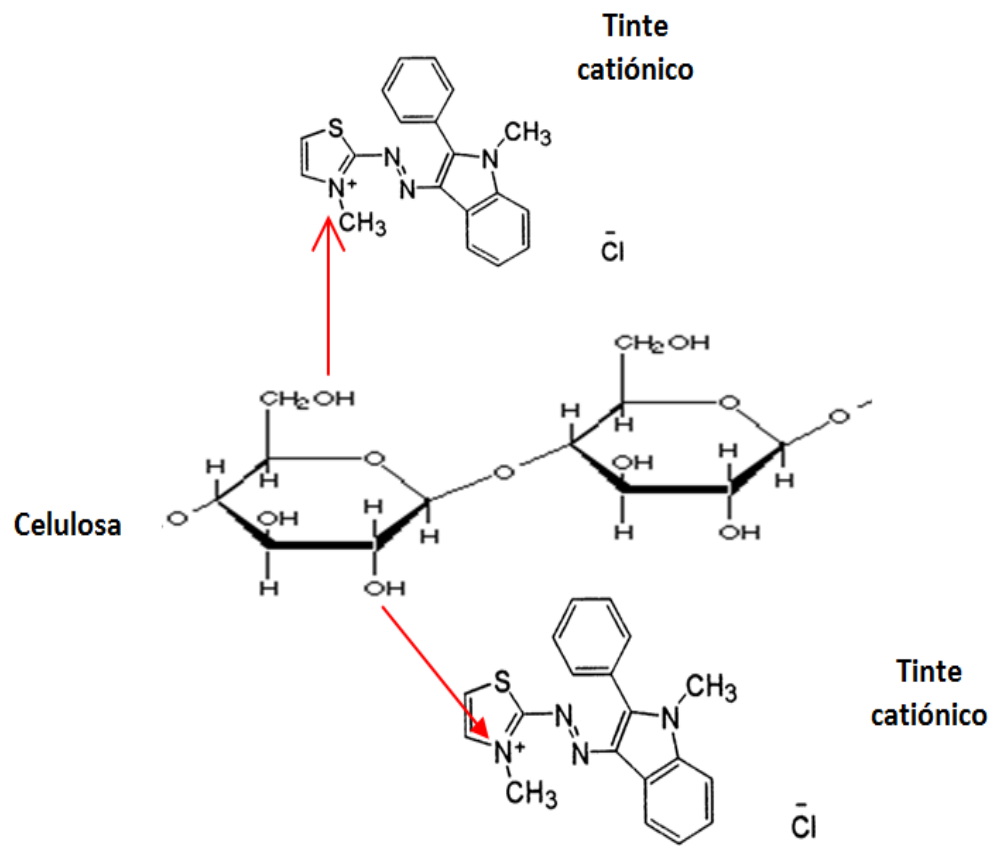
Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

El tiempo de contacto requerido para que ocurra la adsorción total de los tintes básicos (rojo y azul) es menor a 1 hora en ambos casos. Teóricamente, si la adsorción es rápida y el tinte no es desorbido posteriormente por el material, se trata de una quimisorción [51]. La quimisorción se trata de un tipo de unión muy fuerte que une químicamente las moléculas de celulosa del adsorbente con las del tinte. La molécula del rojo básico y del azul básico como se menciona en el capítulo 2 de este trabajo escrito, presenta una carga positiva en su estructura se trata de una

molécula catiónica. Es así que el par de electrones presentes en los átomos de oxígeno en la celulosa forman un enlace covalente coordinado con el nitrógeno cargado positivamente de los tintes básicos en estudio. En la Figura 4.25 se muestra una descripción gráfica de la quimisorción.

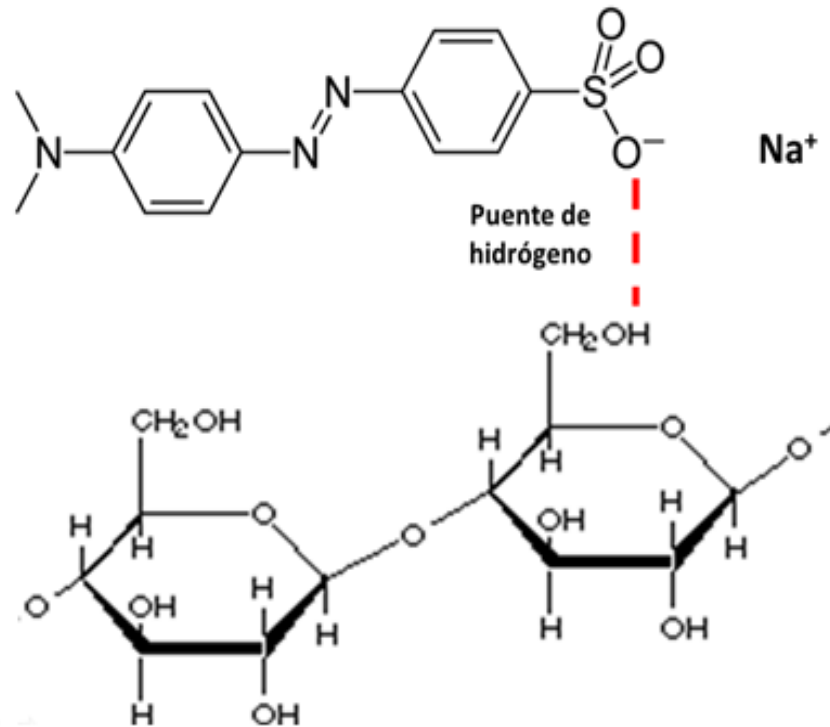
Por otro lado, la baja adsorción de los tintes ácidos y metílicos en el sustrato de palma es debido a la repulsión de cargas entre el tinte aniónico y los grupos  $\text{OH}^-$  de la celulosa. Las moléculas estudiadas cuentan con uno o dos átomos cargados negativamente (tintes aniónicos) que establecen puentes de hidrógeno con la celulosa. Este tipo de adsorción se le denomina fisorción y es más débil que la quimisorción (Figura 4.26).





**FIGURA 4.25. DESCRIPCIÓN GRAFICA DE LA QUIMISORCIÓN OCURRIDA ENTRE UN TINTE CATIONICO Y LA CELULOSA.**

Modificado por: Landívar V. y Marín E.



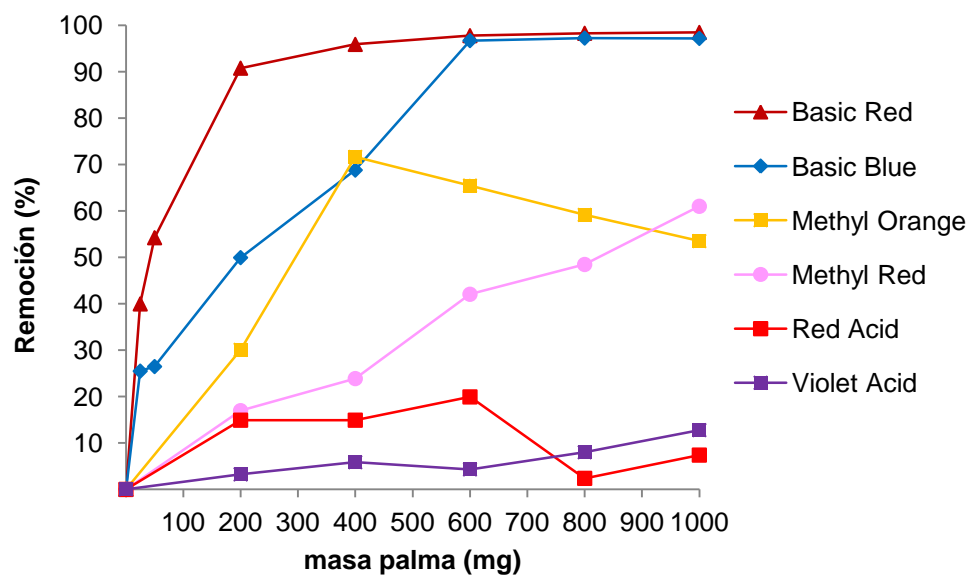
**FIGURA 4.26. DESCRIPCIÓN GRAFICA DE LA FISISORCIÓN OCURRIDA ENTRE UN TINTE ANIÓNICO Y LA CELULOSA.**

Modificado por: Landívar V. y Marín E.

#### **4.7.2. Efecto de la dosis del adsorbente**

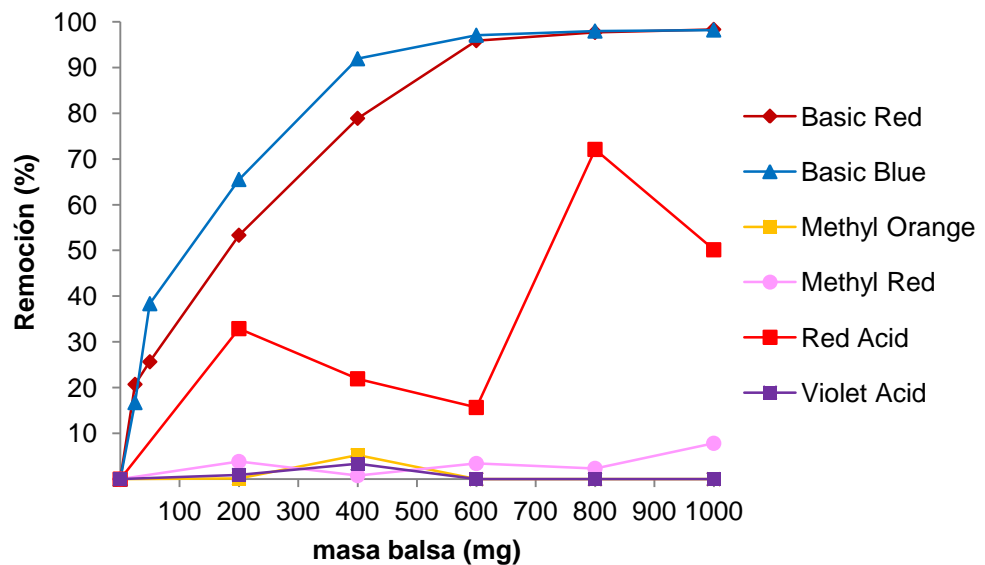
El material adsorbente posee puntos de adsorción en los que ocurre la unión del adsorbato y la celulosa. Incrementar la masa de adsorbente, incrementaría la cantidad de puntos de adsorción. Las

Figuras 4.27 y 4.28 muestran los porcentajes de remoción obtenidos empleando masas de adsorbente de 0,05 a 1 g.



**FIGURA 4.27. REMOCIÓN DE COLOR DE TINTAS AZOICAS POR ADSORCIÓN EN PALMA CANARIA. TIEMPO DE CONTACTO = 30 MIN; [TINTE] = 600 ppm; pH 7; T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.



**FIGURA 4.28. REMOCIÓN DE COLOR DE TINTAS AZOICAS POR ADSORCIÓN EN BALSAM ECUATORIANA. TIEMPO DE CONTACTO = 30 MIN; [TINTE] = 600 ppm; pH 7; T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

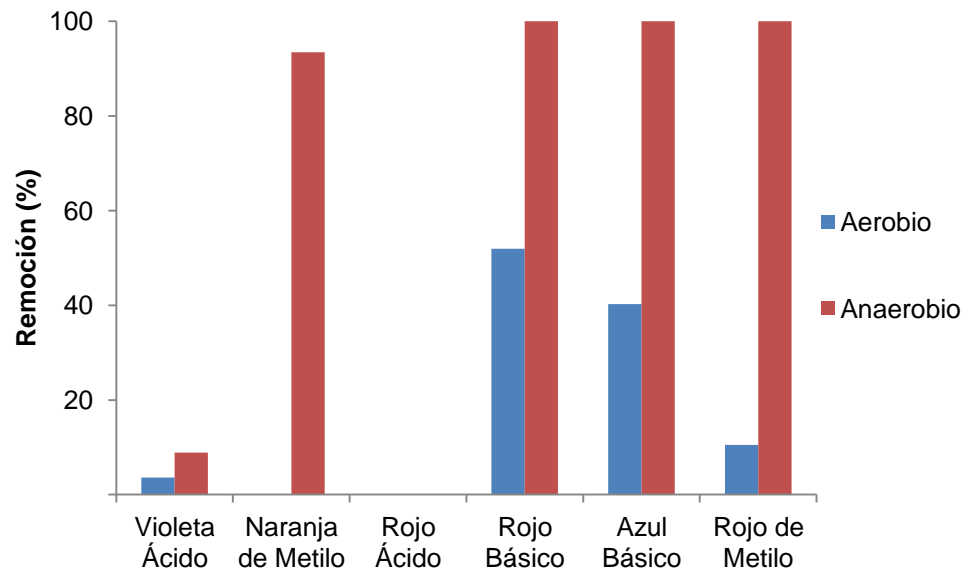
En general, la palma posee una capacidad de adsorción de tintes aniónicos mucho más significativa que la balsa. La inestabilidad en la adsorción de los tintes metálicos y ácidos es común en ambos adsorbentes a diferencia de los tintes básicos cuyo porcentaje de remoción se incrementa en forma ascendente siempre.

#### **4.7.3. Degradación biológica: medio aerobio y anaerobio**

Los beneficios que se pueden lograr a través del uso de bacterias para la degradación de materia orgánica son altos. En este apartado

se analizan las condiciones que favorecen una mayor degradación biológica en medio anaerobio o aerobio, sin presencia de ningún material adsorbente como la palma o la balsa.

En un recipiente de vidrio se colocan 40 ml de agua residual doméstica y 5 ml de tinte 600 ppm. En el caso del sistema anaerobio se agregan 0,8 g de azúcar, este es un exceso de materia orgánica que produce que el oxígeno que existe dentro del sistema sea consumido con mayor rapidez generando condiciones anaerobias para que las bacterias que resisten este medio sean las únicas que sobrevivan, a este proceso se llama eutrofización [115]. En la Figura 4.29 se muestra cómo la degradación biológica es deficiente en medio aerobio, incrementándose significativamente en el caso de los tintes básicos y metálicos. En el caso de los tintes ácidos su degradación es muy baja o nula.



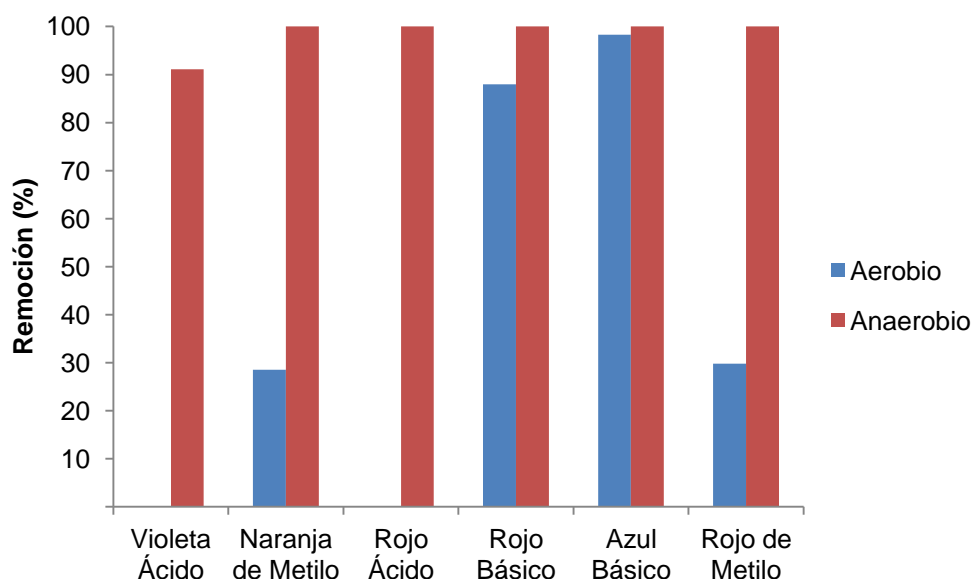
**FIGURA 4.29 DEGRADACIÓN DE TINTAS AZOICAS POR BACTERIAS EN MEDIO AEROBIO Y ANAEROBIO. TIEMPO DE CONTACTO = 24 H; pH 7; T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

#### **4.7.4. Combinación de los procesos de adsorción y degradación biológica anaerobia**

La adsorción de los tintes en un lecho vegetal puede ser complementada por la degradación bacteriana que puede llevarse a cabo simultáneamente. El principio de los biofiltros es que la materia orgánica adherida en los puntos de adsorción del lecho vegetal empleado en su columna empacada, es degradada por las bacterias que se encuentran en él con lo que se consigue un retardo en la saturación del lecho vegetal.

Se construyó un sistema anaerobio y aerobio empleando palma canaria para verificar si el efecto producido en el apartado anterior se reproducía en presencia de material adsorbente vegetal. En la Figura 4.30 se observa que no solamente se cumple el mismo efecto sino que incluso favorece la remoción de color en los casos de los tintes ácidos en medio anaerobio.

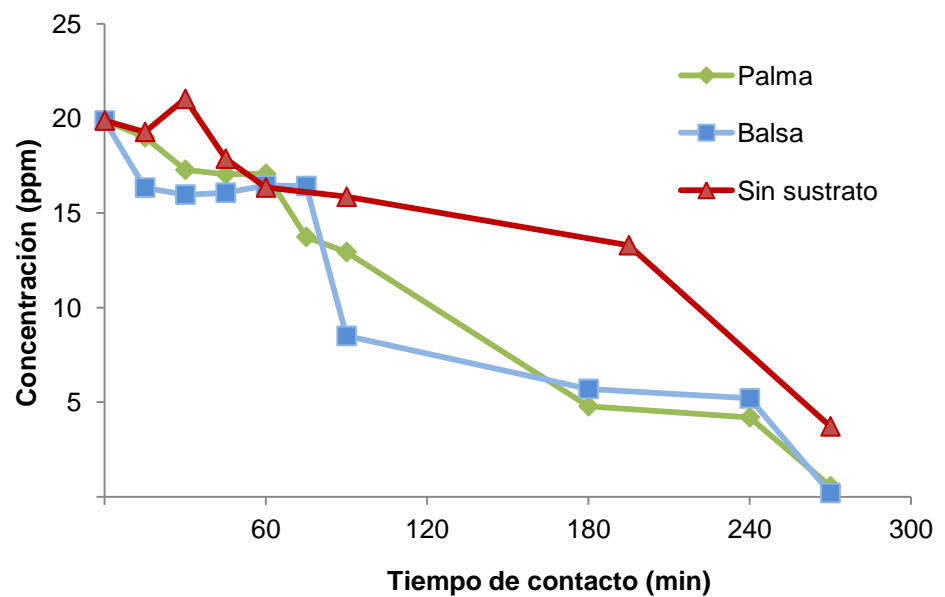


**FIGURA 4.30 REMOCIÓN DE TINTAS AZOICAS POR ADSORCIÓN EN PALMA EN MEDIO BIOLÓGICO AEROBIO Y ANAEROBIO. TIEMPO DE CONTACTO = 20 H; [TINTE] = 600 ppm; pH 7; T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

En las Figuras 4.31, 4.32 y 4.33 se muestran las cinéticas de degradación de tres de los tintes estudiados: naranja de metilo,

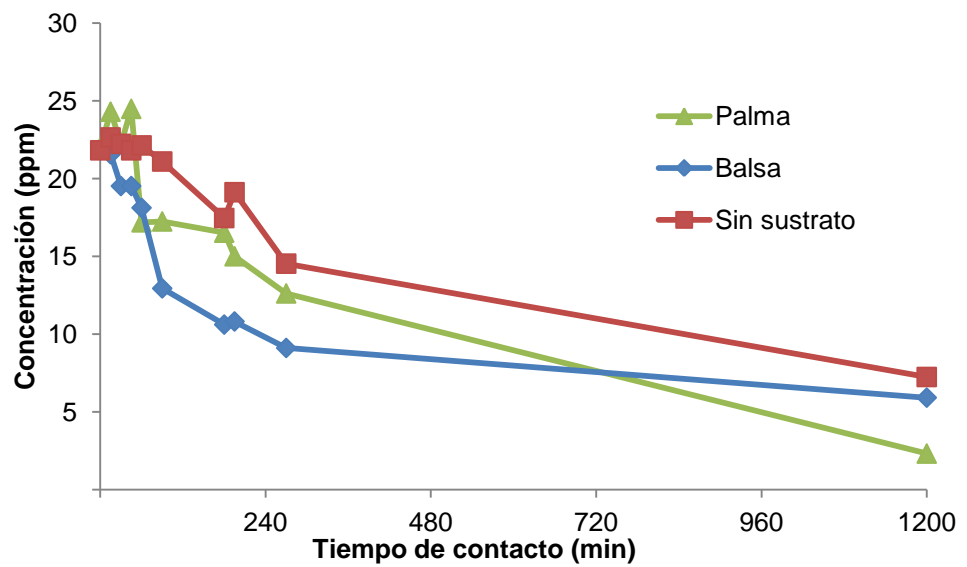
violeta ácido y azul básico. En presencia de sustrato, la degradación es mucho mayor y es significativamente acelerada. En el caso de la balsa, se puede concluir que la adaptación de las bacterias es ligeramente más efectiva que con la palma, observándose especialmente en los tintes ácidos una remoción de color más rápida.



**FIGURA 4.31 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DEL NARANJA DE METILO EMPLEANDO PALMA, BALSA Y NINGÚN SUSTRATO EN MEDIO BIOLÓGICO ANAEROBIO. pH 7; T=25°C.**

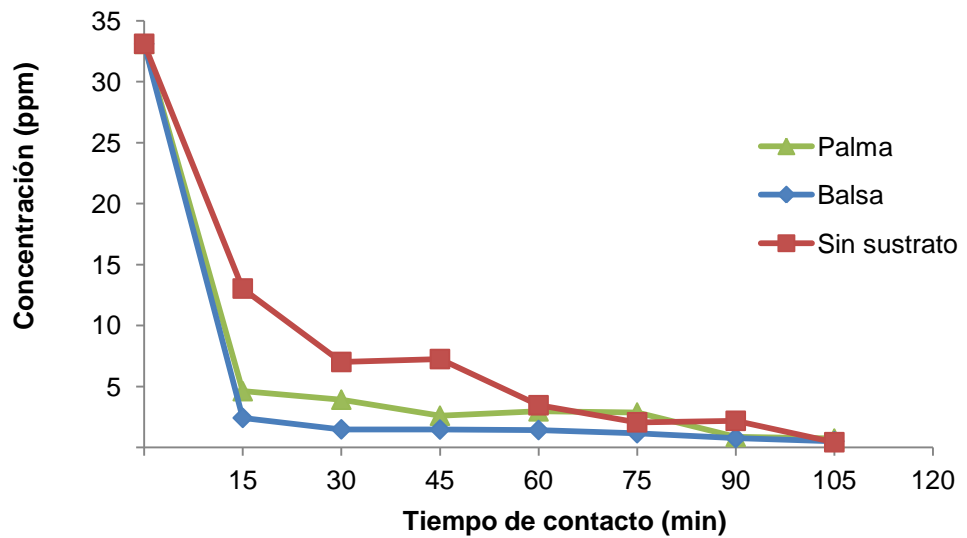
Elaborado por: Landívar V. y Marín E.





**FIGURA 4.32 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DEL VIOLETA ACIDO EMPLEANDO PALMA, BALSA Y NINGÚN SUSTRATO EN MEDIO BIOLÓGICO ANAEROBIO. pH 7; T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.



**FIGURA 4.33 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DEL AZUL BÁSICO EMPLEANDO PALMA, BALSA Y NINGÚN SUSTRATO EN MEDIO BIOLÓGICO ANAERÓBICO. pH 7; T=25°C.**

Elaborado por: Landívar V. y Marín E.

#### **4.8. Análisis estadístico: prueba t de student**

Se realizó un análisis estadístico aplicando la prueba *t de student* para definir si no existe diferencia significativa entre las medias de los valores de Carbón Orgánico Total obtenidos luego del tratamiento con biofiltros de palma y de balsa en 6 repeticiones (Tabla XVIII).

**TABLA XVIII. CARBÓN ORGÁNICO TOTAL LUEGO DE TRATAMIENTO FENTON + BIOFILTROS**

| <b>Experimento</b> | <b>Fenton + balsa</b> | <b>Fenton + palma</b> |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1                  | 82,31                 | 113,9                 |
| 2                  | 92,31                 | 85,65                 |
| 3                  | 83,92                 | 77,73                 |
| 4                  | 82,59                 | 129,1                 |
| 5                  | 82,31                 | 176,8                 |
| 6                  | 105,5                 | 113,9                 |

El método de *t de student* requiere se establezca una hipótesis nula ( $H_0$ ) que será aceptada o rechazada al final de la prueba. Para este caso específico, la hipótesis nula es:

$H_0$ : No hay diferencia significativa entre el tratamiento con biofiltros de balsa y palma.

Mediante el uso de Microsoft Excel®, se desarrolló la prueba *t de student* a través de la opción Análisis de Datos, cuyos resultados se muestran en la Tabla XIX.

**TABLA XIX. RESULTADOS DEL ANALISIS DE T DE STUDENT**

Prueba t para medias de dos muestras emparejadas

|                                       | <i>Variable 1</i> | <i>Variable 2</i> |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|
| Media                                 | 88.15666667       | 116.18            |
| Varianza                              | 87.06910667       | 1252.5182         |
| Observaciones                         | 6                 | 6                 |
| Coeficiente de correlación de Pearson | 0.631179966       |                   |
| Diferencia hipotética de las medias   | 0                 |                   |
| Grados de libertad                    | 5                 |                   |
| Estadístico t                         | -2.259761376      |                   |
| P(T<=t) una cola                      | 0.036686819       |                   |
| Valor crítico de t (una cola)         | 2.015048372       |                   |
| P(T<=t) dos colas                     | 0.073373637       |                   |
| Valor crítico de t (dos colas)        | 2.570581835       |                   |

Fuente: Microsoft Excel™

El valor de t calculado es 0,0733 y es menor que el valor t crítico para un factor de probabilidad  $p = 0,05$  de 2,57. Entonces, se concluye que la hipótesis nula es verdadera, por lo tanto, emplear biofiltros de balsa o de palma es indiferente pues los resultados de Carbón Orgánico Total no difieren significativamente.

# CAPÍTULO 5

## 5. DISEÑO PRELIMINAR DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Como parte de la investigación se propone el diseño de una planta de tratamientos de las aguas residuales que han sido estudiadas en esta investigación.

El diseño propuesto consta de los siguientes elementos:

- Tanque ecualizador
- Reactor de mezcla rápida # 1 para acidificación con zona de sedimentación
- Reactor de mezcla rápida # 2 para proceso Fenton con zona de sedimentación

- Biofiltros empaquetados con lecho vegetal (balsa)
- Depósito para lodos

Las ecuaciones de diseño empleadas y los criterios de selección aplicados son tomados de la *Water Environment Federation* (WEF, por sus siglas en inglés) [116, 117].

### 5.1. Tanque ecualizador

Se parte de un caudal máximo y promedio de agua residual generada por una empresa de este segmento industrial de 36 m<sup>3</sup>/día y 30 m<sup>3</sup>/día, respectivamente. Se plantea el diseño de un tanque homogeneizador con capacidad para almacenar un volumen de 36 m<sup>3</sup> considerando un factor de seguridad de 1,20.

$$V_{\text{Tanque de igualación}} = 36 \text{ m}^3 \times 1,20$$

$$V_{\text{Tanque de igualación}} = 43 \text{ m}^3$$

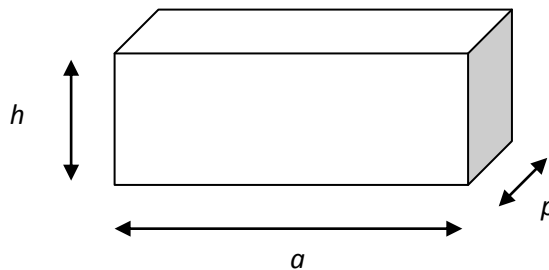
Se establece la altura  $h$  del tanque ecualizador en 2 metros y una relación ancho/profundidad  $a/p$  igual a 2/1, determinándose las dimensiones del tanque de acuerdo a la Ec. 1.

$$h = 2 \text{ m} \tag{Ec.1}$$

$$h \times a \times p = 43 \text{ m}^3$$

$$2 \times 2p \times p = 43$$

$$p = 3,3 \text{ m} \Rightarrow a = 6,6 \text{ m}$$



**FIGURA 5.1. ESQUEMA DEL TANQUE HOMOGENEIZADOR**

El tanque ecualizador requiere de un soplador o aireador mecánico para asegurar que se mantengan las propiedades fisicoquímicas en todo el volumen de agua de tal manera que ésta sea homogénea al momento de ingresar al reactor de mezcla rápida # 1.

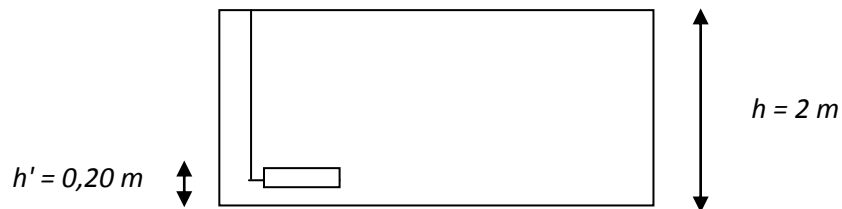
Por ello, se evalúa primero la cantidad de aire requerido en pies cúbicos por metro (cfm, por sus siglas en inglés). Para lograr una mezcla completa, la *Water Environment Federation* (WEF), recomienda suministrar entre 20 a 30 cfm por cada 1000 ft<sup>3</sup> de agua residual [117]. Considerando que el agua residual de la industria estudiada presenta elevadas cantidades de

sólidos suspendidos totales (5245 mg/L), se propone suministrar 30 cfm/1000 ft<sup>3</sup>.

$$\text{Aire requerido} = 43 \text{ m}^3 \times \left( \frac{1 \text{ ft}}{0,3048 \text{ m}} \right)^3 \times \frac{30 \text{ cfm}}{1000 \text{ ft}^3} \quad (\text{Ec. 2})$$

**Aire requerido = 45,6 cfm**

Se determina la presión total requerida por el soplador y se considerará la presión de la columna de agua ( $P_1$ ) y las pérdidas de presión ocasionadas por el difusor ( $P_2$ ), y por formas, accesorios y fricción ( $P_3$ ).



**FIGURA 5.2. UBICACIÓN DEL SOPLADOR EN EL TANQUE ECUALIZADOR**

$$P_1 = \rho g (h - h') \quad (\text{Ec. 3})$$

$$P_1 = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \times (2 - 0,20) \text{ m}$$

$$P_1 = 17,7 \times 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times \frac{1 \text{ lbf}}{4,44 \text{ N}} \times \left( \frac{0,3048 \text{ m}}{12 \text{ in}} \right)^2$$

**$P_1 = 2,56 \text{ psi}$**



Se considera instalar 5 sopladores de 10 cfm. De acuerdo a la Gráfica descrita en el Anexo B.1 otorgada por un fabricante, el cabezal de pérdida para 1 soplador de 10 cfm es de 20 pulg H<sub>2</sub>O, entonces:

$$P_2 = \rho g h \quad (\text{Ec. 4})$$

$$P_2 = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \times \left( 20 \text{ pulg} \times \frac{0,3048 \text{ m}}{12 \text{ pulg}} \right)$$

$$P_2 = 5 \times 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times \frac{1 \text{ lbf}}{4,44 \text{ N}} \times \left( \frac{0,3048 \text{ m}}{12 \text{ pulg}} \right)^2$$

$$\mathbf{P_2 = 0,73 \text{ psi}}$$

Para la determinación de la pérdida de presión ocasionada por formas, accesorios y fricción (P<sub>3</sub>) se asumirá que ésta representa el 15% de la suma de las pérdidas P<sub>1</sub> y P<sub>2</sub>, entonces:

$$P_3 = 0,15 (P_1 + P_2) \quad (\text{Ec. 5})$$

$$P_3 = 0,15 (2,56 + 0,73)$$

$$\mathbf{P_3 = 0,49 \text{ psi}}$$

Finalmente, la presión total del soplador es:

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3$$

(Ec. 6)

$$P_T = 2,56 + 0,73 + 0,49$$

$$P_T = 3,78 \text{ psi} \approx 4 \text{ psi}$$

## 5.2. Determinación de los tiempos de residencia

El tratamiento se realizará por medio de lotes. El volumen de agua residual a tratar por cada lote se determinará a partir de los tiempos que el agua residual requiere en cada etapa del proceso. Para esto se deberán considerar tiempos de entrada, tiempos de mezcla completa, tiempos de trasvase o descarga, tiempos de reacción, tiempos de sedimentación, tiempo de filtración en el caso de los biofiltros.

En el caso del reactor de mezcla rápida con zona de sedimentación, el tiempo de llenado de los tanques se establece en 5 minutos. En este mismo sentido, la experiencia en laboratorio determina que no se requieren más de 5 minutos de agitación turbulenta para lograr la mezcla completa de la solución de ácido sulfúrico en el agua residual. La turbulencia se asegura seleccionando un número de Reynolds mayor a  $10^4$  en el diseño de los agitadores mecánicos. En laboratorio se determinó que a partir de 30 minutos las partículas sólidas en suspensión que han sido desestabilizadas por el ácido poseen una velocidad de sedimentación

inapreciable. Por esta razón, se considera que el tiempo mínimo de sedimentación deberá ser de 0,5 h.

$$t_{Reactor\ 1} = t_{entrada} + t_{mezcla} + t_{sedimentaci\o{n}} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$t_{Reactor\ 1} = 5\ \text{min} + 5\ \text{min} + 30\ \text{min}$$

$$t_{Reactor\ 1} = 40\ \text{min} \times \frac{1\ \text{h}}{60\ \text{min}}$$

$$t_{Reactor\ 1} = \mathbf{0,7\ h}$$

Para el caso del segundo reactor de mezcla rápida, en el que tendrán lugar las reacciones de Fenton, en el capítulo 4 “*Desarrollo experimental y análisis de resultados*” se estableció que de acuerdo al estudio experimental realizado, el tiempo de reacción necesario para que ocurra la remoción máxima de materia orgánica del agua residual es de 2 horas. Este tiempo deberá ser considerado junto al tiempo de llenado de 5 minutos y tiempo de sedimentación de 30 minutos.

$$t_{Reactor\ 2} = t_{entrada} + t_{reacci\o{n}} + t_{sedimentaci\o{n}} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$t_{Reactor\ 2} = 5\ \text{min} + 120\ \text{min} + 30\ \text{min}$$

$$t_{Reactor\ 2} = 155\ \text{min} \times \frac{1\ \text{h}}{60\ \text{min}}$$

$$t_{Reactor\ 2} = 2,6\ h$$

Los valores establecidos como tiempo de llenado de los reactores deberán considerarse al momento de diseñar el sistema de bombas de la planta, sección que no está dentro del alcance de este trabajo escrito.

Finalmente, el tiempo de retención de los biofiltros dependerá de la capacidad de filtración de cada biofiltro y de su número. En el diseño experimental del capítulo 4 se determinó que el caudal máximo de entrada del biofiltro estudiado fue de  $0,21\ m^3/h \cdot \text{biofiltro}$  considerando un biofiltro de  $0,56\ m$  de diámetro y  $2,45\ m$  de altura de lecho empacado. A partir de esta relación se puede estimar el tiempo de residencia requerido como se muestra en la siguiente ecuación, proponiendo que se utilizarán 20 biofiltros dispuestos de manera vertical en conjunto.

$$Q_{entrada} = 0,21 \frac{m^3}{h \times \text{biofiltro}} \times 20\ \text{biofiltros} \quad (\text{Ec. 9})$$

$$Q_{entrada} = 4,1 \frac{m^3}{h}$$

$$t_{biofiltros} = \frac{V_{agua\ a\ filtrar}}{Q_{entrada}} \quad (\text{Ec. 10})$$

$$t_{biofiltros} = \frac{V_{agua\ a\ filtrar}}{4,1 \frac{m^3}{h}}$$

Entonces, la sumatoria de los tiempos definidos arriba, darán un estimado del tiempo que tomará tratar 1 lote de agua residual.

$$t_{lote} = t_{Reactor\ 1} + t_{Reactor\ 2} + t_{biofiltros} \quad (\text{Ec. 11})$$

$$t_{lote} = 0,7\ h + 2,6\ h + \frac{V_{\text{agua a filtrar}}}{4,2\ \frac{m^3}{h}}$$

Como el tiempo requerido de cada lote depende del volumen de agua residual a tratar en el proceso, se emplea la plataforma de cálculo *Microsoft Excel*<sup>TM</sup> 2010, para realizar una ponderación del volumen de agua residual máximo que podemos ingresar al sistema de tratamiento de tal manera que se cumpla con el caudal de producción promedio de 30 m<sup>3</sup>/día.

**TABLA XX. RESULTADOS DE LA PONDERACIÓN DEL VOLUMEN A INGRESAR AL SISTEMA DE TRATAMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE LOTES POR DÍA A TRABAJAR**

| $V_a$ tratar sugerido<br>(m <sup>3</sup> /lote) | t lote (h) | n<br>(lotes/día) | $Q_{\text{tratado}}$<br>(m <sup>3</sup> /día) |
|---|------------|------------------|---|
| 2   | 3,8        | 6,3              | 13  |
| 3   | 4,0        | 6,0              | 18  |
| 4   | 4,3        | 5,6              | 22  |
| 5   | 4,5        | 5,3              | 27  |
| 6   | 4,8        | 5,0              | 30  |
| 7   | 5,0        | 4,8              | 34  |
| 8   | 5,2        | 4,6              | 37  |

De la tabla anterior se puede concluir que se requieren realizar al menos 5 lotes de 6 m<sup>3</sup> al día para tratar los 30 m<sup>3</sup> de agua residual que se generan en promedio en ese periodo de tiempo.

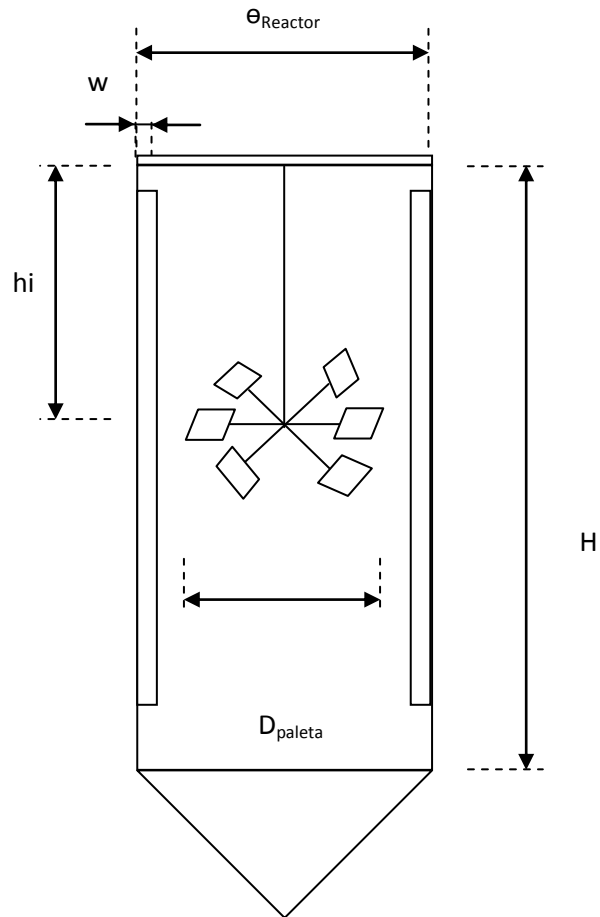
### **5.3. Reactor de mezcla rápida con zona de sedimentación para acidificación**

Para el diseño del reactor de mezcla rápida se ha de considerar un tratamiento por lotes con una frecuencia de 5 lotes/día y un caudal promedio de 30 m<sup>3</sup>/día.

$$V_{reactor} = 30 \frac{m^3}{día} \times \frac{1 día}{5 lotes} \quad (Ec. 12)$$

$$V_{reactor} = 6 m^3$$

En la figura 1 se muestra un esquema que incluye las variables que serán determinadas.



**FIGURA 5.3. ESQUEMA DEL REACTOR DE MEZCLA RÁPIDA CON ZONA DE SEDIMENTACIÓN**

Asumiendo una altura  $H$  de 2 m, se calcula el área que ocupará el reactor y su diámetro  $\Phi_{reactor}$ .

$$A_{reactor} = \frac{V_{reactor}}{H_{reactor}} \quad (\text{Ec. 13})$$

$$A_{reactor} = \frac{6 \text{ m}^3}{2 \text{ m}}$$

(Ec. 14)

$$A_{reactor} = 3 \text{ m}^2$$

$$\Phi_{reactor} = \sqrt{\frac{4 \times A_{reactor}}{\pi}}$$

$$\Phi_{reactor} = \sqrt{\frac{4 \times 3 \text{ m}^2}{\pi}}$$

$$\Phi_{reactor} = 1,95 \text{ m}$$

Las especificaciones de la unidad serán determinadas considerando 6 paletas cuadradas con 45° de inclinación. Este grado de inclinación favorecerá la caída de partículas al fondo cuando éstas choquen con las paletas. El diámetro de la paleta  $D_{paleta}$  medido teniendo su eje como centro, se calcula a partir de una relación 3:1 entre el diámetro del reactor y la paleta.

$$\frac{\Phi_{reactor}}{D_{paleta}} = 3 \quad (\text{Ec. 15})$$

$$D_{paleta} = \frac{1,95 \text{ m}}{3}$$

$$D_{paleta} = 0,65 \text{ m}$$



Con la medida del diámetro de la paleta se determina la relación  $h/D_{paleta}$  cuyo valor debe estar dentro del rango de 2,7 – 3,9 sugerido por la WEF (Anexo B.2).

$$\frac{h}{D_{paleta}} = \frac{2 m}{0,65 m} \quad (\text{Ec. 16})$$

$$\frac{h}{D_{paleta}} = \mathbf{3,08}$$

Con el fin de asegurar que haya turbulencia en las paredes del reactor se colocarán 4 pantallas verticales con un ancho  $w$  determinado en relación al diámetro de la paleta  $D_{paleta}$  de acuerdo a la tabla del Anexo B.2.

$$\frac{w}{D_{paleta}} = 0,10 \quad (\text{Ec. 17})$$

$$w = 0,10 \times 0,65 m$$

$$\mathbf{w = 0,065 m}$$

El ancho de la paleta  $t_i$  se calcula considerando el grado de inclinación  $\theta=45^\circ$  y una relación  $t/D_{paleta} = 0,25$ .

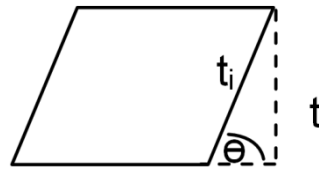
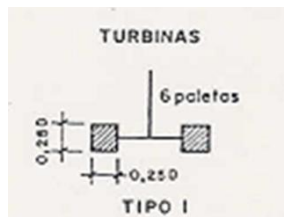


FIGURA 5.4. ESQUEMA DE LA HÉLICE DEL AGITADOR MECÁNICO DEL REACTOR

# 1

$$t_i = \frac{t}{\cos 45^\circ}$$

$$t_i = \frac{0,25 D_{paleta}}{\cos 45^\circ} \quad (\text{Ec. 18})$$

$$t_i = \frac{0,25 (0,65 \text{ m})}{\cos 45^\circ}$$

$$t_i = \frac{0,1625 \text{ m}}{\cos 45^\circ}$$

$$t_i = 0,23 \text{ m}$$

La profundidad del agitador  $h_i$  se determina teniendo en cuenta la relación

$h_i/D_{paleta} = 0,73 - 1,3$ . Se tomará la relación máxima de 1,3.

$$\frac{h_i}{D_{paleta}} = 1,3 \quad (\text{Ec. 19})$$

$$h_i = 1,3 \times 0,65 \text{ m}$$

$$h_i = 0,84 \text{ m}$$

Finalmente, se realizará un cálculo de la velocidad de agitación  $n$  en revoluciones por minuto (rpm), y la potencia del agitador del reactor. Las propiedades del agua residual se asumen iguales a las del agua en condiciones normales ( $\rho = 1000 \frac{kg}{m^3}$ ,  $\mu = 0,89 \times 10^{-3} \frac{kg}{m \cdot s}$ ). Debido a la elevada cantidad de sólidos suspendidos totales de 5245 mg/l en el agua residual cruda, se selecciona un número de Reynolds del orden de  $10^5$  para asegurar turbulencia, ausencia de vórtex y mezcla completa.

$$n = \frac{\mu N_{Reynolds}}{D_{paleta}^2 \rho} \quad (\text{Ec. 20})$$

$$n = \frac{0,89 \times 10^{-3} \frac{kg}{m \cdot s} \times 800000}{(0,65 \text{ m})^2 \times 1000 \frac{kg}{m^3}}$$

$$n = 1,69 \frac{1}{s} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}$$

$$n = 101 \text{ rpm}$$

La potencia  $P$  del agitador se determina a partir de la siguiente ecuación de diseño, en el que el valor de  $k$  se toma de la curva de valores de  $k$  adjuntada en el Anexo B.2, en la que para el tipo de paleta y el número de Reynolds empleado, el valor de  $k$  es 4.

$$P = \frac{k \rho n^3 D^5}{g} \quad (\text{Ec. 21})$$

$$P = \frac{4 \times 997 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times \left(1,69 \frac{1}{\text{s}}\right)^3 (0,65 \text{ m})^5}{9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}$$

$$P = 227,7 \frac{\text{kg m}}{\text{s}} \times \frac{1 \text{ CV}}{75 \frac{\text{kg m}}{\text{s}}} \times \frac{1 \text{ HP}}{1,0149 \text{ CV}}$$

$$\mathbf{P = 3 HP}$$

La potencia verdadera  $P_s$  se calcula considerando un factor de sobrediseño de 0,70.

$$P_s = \frac{P}{0,70} \quad (\text{Ec. 22})$$

$$P_s = \frac{3}{0,70}$$

$$\mathbf{P_s = 4,3HP \approx 5 HP}$$

Se considera diseñar una zona de sedimentación de tipo cónico circular en la zona inferior al reactor de mezcla rápida. El cono invertido tendrá un grado de inclinación  $\theta = 45^\circ$  para favorecer la salida de lodos y no requerir barrelodos.

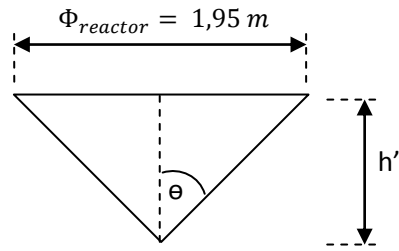


FIGURA 5.5. ESQUEMA DE LA ZONA DE SEDIMENTACIÓN REACTOR # 1

$$h'_{cono} = \tan 45^\circ \times \frac{\Phi_{reactor}}{2} \quad (\text{Ec. 23})$$

$$h'_{cono} = \tan 45^\circ \times \frac{1,95 \text{ m}}{2}$$

$$h'_{cono} = \mathbf{0,98 \text{ m}} \quad (\text{Ec. 24})$$

$$V_{reactor} = V_{cilindro} + V_{cono}$$

$$V_{reactor} = 6 \text{ m}^3 + \frac{1}{3} A h'_{cono}$$

$$V_{reactor} = 6 \text{ m}^3 + \frac{1}{3} \times \frac{\pi}{4} \times (1,95 \text{ m})^2 \times 0,98 \text{ m}$$

$$V_{reactor} = 6 \text{ m}^3 + 0,98 \text{ m}^3$$

$$V_{reactor} = \mathbf{6,98 \text{ m}^3}$$

#### 5.4. Reactor de mezcla rápida con zona de sedimentación para reacción Fenton

En el diseño del segundo reactor de mezcla rápida donde se llevará a cabo la reacción de Fenton se debe considerar que el volumen que llegará a este reactor es aproximadamente el 60% del volumen total.

$$V_{reactor} = 6 \text{ m}^3 * 0,60$$

$$V_{reactor} = 3,6 \text{ m}^3 \approx 4 \text{ m}^3$$

Las ecuaciones de diseño son similares a las empleadas en el reactor # 1, por lo tanto el desarrollo será menos detallado. Asumiendo una altura H de 1,8 m, se calcula el área que ocupará el reactor y su diámetro  $\Phi_{reactor}$ .

$$A_{reactor} = \frac{V_{reactor}}{H_{reactor}} \quad (\text{Ec. 25})$$

$$A_{reactor} = \frac{4 \text{ m}^3}{1,8 \text{ m}}$$

$$A_{reactor} = 2,22 \text{ m}^2$$

$$\Phi_{reactor} = \sqrt{\frac{4 \times A_{reactor}}{\pi}} \quad (\text{Ec. 26})$$

$$\Phi_{reactor} = \sqrt{\frac{4 \times 2,22 \text{ m}^2}{\pi}}$$

$$\Phi_{reactor} = 1,68 \text{ m}$$

El número de paletas será de 6 con un grado de inclinación de 45°. El diámetro de la paleta  $D_{paleta}$  se calcula a partir de la relación 3:1 entre el diámetro del reactor y la paleta.

$$\frac{\Phi_{reactor}}{D_{paleta}} = 3 \quad (\text{Ec. 27})$$

$$D_{paleta} = \frac{1,68 \text{ m}}{3}$$

$$D_{paleta} = 0,56 \text{ m}$$

Se verifica que la relación  $h/D_{paleta}$  esté dentro del rango de 2,7 – 3,9 sugerido por la WEF (Anexo C.2).

$$\frac{h}{D_{paleta}} = \frac{1,8 \text{ m}}{0,56 \text{ m}} \quad (\text{Ec. 28})$$

$$\frac{h}{D_{paleta}} = 3,21$$

Se define el ancho de las 4 pantallas o tabiques del reactor:

$$\frac{w}{D_{paleta}} = 0,10 \quad (\text{Ec. 29})$$

$$w = 0,10 \times 0,56 \text{ m}$$

$$w = \mathbf{0,056 \text{ m}}$$

El ancho de la paleta  $t_i$  se calcula considerando el grado de inclinación  $\theta=45^\circ$  y una relación  $t/D_{paleta} = 0,25$ .

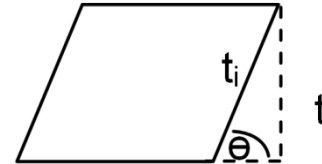
$$t_i = \frac{t}{\cos 45^\circ} \quad (\text{Ec. 30})$$

$$t_i = \frac{0,25 D_{paleta}}{\cos 45^\circ}$$

$$t_i = \frac{0,25 (0,56 \text{ m})}{\cos 45^\circ}$$

$$t_i = \frac{0,14 \text{ m}}{\cos 45^\circ}$$

$$t_i = \mathbf{0,20 \text{ m}}$$



La profundidad del agitador  $hi$  se determina tomando en cuenta que la relación  $hi/D_{paleta} = 0,73 - 1,3$  [117]. Se tomará la relación máxima de 1,3 para asegurar que la paleta afecte a la mayor cantidad de volumen de agua.

$$(\text{Ec. 31})$$



$$\frac{h_i}{D_{paleta}} = 1,3$$

$$h_i = 1,3 \times 0,56 \text{ m}$$

$$\mathbf{h_i = 0,73 \text{ m}}$$

Se calcula las especificaciones básicas del agitador del reactor.

$$n = \frac{\mu N_{Reynolds}}{D_{paleta}^2 \rho} \quad (\text{Ec. 32})$$

$$n = \frac{0,89 \times 10^{-3} \frac{kg}{m \cdot s} \times 5000000}{(0,56 \text{ m})^2 \times 1000 \frac{kg}{m^3}}$$

$$n = 1,42 \frac{1}{s} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}$$

$$\mathbf{n = 85 \text{ rpm}}$$

La potencia P del agitador se determina a partir de la siguiente ecuación de diseño, en el que el valor de k se toma de la curva de valores de k adjuntada en el Anexo B.2, en la que para el tipo de paleta y el número de Reynolds empleado, el valor de k es 4.

$$P = \frac{k \rho n^3 D^5}{g} \quad (\text{Ec. 33})$$

$$P = \frac{4 \times 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times \left(1,42 \frac{1}{\text{s}}\right)^3 (0,56 \text{ m})^5}{9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}$$

$$P = 64 \frac{\text{kg m}}{\text{s}} \times \frac{1 \text{ CV}}{75 \frac{\text{kg m}}{\text{s}}} \times \frac{1 \text{ HP}}{1,0149 \text{ CV}}$$

$$P = 0,85 \text{ HP}$$

La potencia verdadera  $P_s$  se calcula considerando un factor de sobrediseño de 0,70.

$$P_s = \frac{P}{0,70}$$

$$P_s = \frac{0,85}{0,70}$$

$$P_s = 1,21 \text{ HP} \approx 2 \text{ HP}$$

La zona de sedimentación tendrá un grado de inclinación  $\theta = 45^\circ$ .

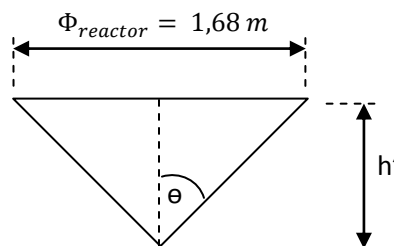


FIGURA 5.6. ESQUEMA DE LA ZONA DE SEDIMENTACIÓN DEL REACTOR #2

$$h'_{cono} = \tan 45^\circ \times \frac{\Phi_{reactor}}{2} \quad (\text{Ec. 34})$$

$$h'_{cono} = \tan 45^\circ \times \frac{1,68 \text{ m}}{2}$$

$$h'_{cono} = \mathbf{0,84 \text{ m}}$$

$$V_{reactor} = V_{cilindro} + V_{cono} \quad (\text{Ec. 35})$$

$$V_{reactor} = 4 \text{ m}^3 + \frac{1}{3} A h'_{cono}$$

$$V_{reactor} = 4 \text{ m}^3 + \frac{1}{3} \times \frac{\pi}{4} \times (2,22 \text{ m})^2 \times 0,84 \text{ m}$$

$$V_{reactor} = 4 \text{ m}^3 + 1,08 \text{ m}^3$$

$$V_{reactor} = \mathbf{5,08 \text{ m}^3}$$

### 5.5. Tanque de recepción de lodos

Se diseña un tanque de lodos considerando que el 40% del volumen de agua cruda sedimenta como lodos en el reactor # 1. La cantidad de lodos generados en el reactor # 2 fue estimada también experimentalmente en 0,1 m<sup>3</sup> lodos por cada m<sup>3</sup> de agua tratada.

(Ec. 36)

$$V_{piscina\ de\ lodos} = 0,40 \times V_{agua} + \frac{0,1\ m^3}{1\ m^3\ agua} \times V_{agua}$$

$$V_{piscina\ de\ lodos} = 0,40 \times 30\ m^3 + \frac{0,1\ m^3}{1\ m^3\ agua} \times 30\ m^3$$

$$V_{piscina\ de\ lodos} = 12\ m^3 + 3\ m^3$$

$$V_{piscina\ de\ lodos} = \mathbf{15\ m^3}$$

Se establece un sobrediseño de 1,3.

$$V_{piscina\ de\ lodos} = 1,30 \times 15\ m^3$$

$$V_{piscina\ de\ lodos} = \mathbf{20\ m^3}$$

Se establece la altura  $h$  del tanque recolector de lodos en 1 metro y una relación ancho/profundidad  $a/p$  igual a 3/1, determinándose las dimensiones del tanque como se indica a continuación.

$$\mathbf{h = 1\ m}$$

$$h \times a \times p = 20\ m^3$$

$$1 \times 3p \times p = 20$$

$$\mathbf{p = 2,6\ m}$$

$$\mathbf{a = 7,8\ m}$$



## 5.6. Análisis de coste económico

La eficiencia de un proceso está íntimamente ligada al coste de aplicación, por ello es indispensable estimar un valor económico en USD/m<sup>3</sup> de lo que supone llevar a cabo el proceso de Fenton en combinación con biofiltros.

Se realizará por tanto un análisis de costos considerando gastos por los reactivos químicos: peróxido de hidrógeno al 50%, sulfato ferroso en polvo, hidróxido de sodio 1 M y ácido sulfúrico 1 M. Se muestra a continuación un ejemplo de cálculo de los costos por consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% aplicado a una dosis de 100 mM.

$$\frac{V_{H_2O_2\ 50\%}}{V_{\text{agua cruda}}} = \frac{100\ \text{mmol} H_2O_2}{1\ \text{l agua cruda}} \times \frac{34\ \text{g } H_2O_2}{1\ \text{mol } H_2O_2} \times \frac{100\ H_2O_2\ 50\%}{50\ H_2O_2} \times \frac{1\ \text{ml } H_2O_2\ 50\%}{1,196\ \text{g } H_2O_2\ 50\%} \times 10^{-6}$$

$$\frac{V_{H_2O_2\ 50\%}}{V_{\text{agua cruda}}} = 0,0057 \frac{l\ H_2O_2\ 50\%}{l\ \text{agua cruda}}$$

$$\frac{USD}{V_{\text{agua cruda}}} = \frac{USD\ 1,03}{1\ \text{kg } H_2O_2\ 50\%} \times \frac{1,196\ \text{kg } H_2O_2\ 50\%}{1\ \text{l } H_2O_2\ 50\%} \times \frac{0,0057\ \text{l } H_2O_2\ 50\%}{1\ \text{l agua cruda}} \times 10^3$$

$$\frac{USD}{V_{\text{agua cruda}}} = \frac{USD\ 7,04}{m^3\ \text{agua cruda}}$$

Este mismo cálculo se realizó para la determinación de los gastos del resto de sustancias químicas considerando las densidades y la forma en la que son vendidas (sólido, líquido, concentrado o en solución). El detalle del cálculo se muestra en el Anexo B.4 junto a la hoja de cálculo realizada en Microsoft Excel®.

El análisis de gasto por uso de las lámparas UV de 254 nm se realiza empleando la ecuación de la Energía Eléctrica por orden (EE/O) que determina el consumo de energía en Watts\*h/l agua cruda [71].

$$EE/O = \frac{P \times t}{60 \times V \times \log\left(\frac{C_o}{C}\right)} \quad (\text{Ec. 37})$$

Donde:

P = potencia de la lámpara (Watts),

t = tiempo de exposición (h),

V = volumen de la muestra (l),

Co = Concentración de materia orgánica inicial (mg/L),

C = Concentración de materia orgánica final (mg/L).

En los cálculos, el volumen de la muestra se establece en 0,25 l, mientras que la potencia de la lámpara es de 16 Watts x 4 lámparas de 254 nm. El tiempo de exposición generalmente es de 2 horas y las concentraciones de materia orgánica son los valores medidos de la concentración de COT al inicio y al final del tratamiento. Este valor de EE/O se multiplica por la tarifa promedio en la ciudad de Guayaquil dada en USD/kWh [118].

En cuanto al gasto por biofiltros se deberá considerar solo el de su construcción por cuanto el material filtrante como la palma o la balsa es considerado un material de desecho en aserríos y su obtención no demanda un gasto significativo. Como el gasto por construcción representa un costo fijo, pues no varía de acuerdo al volumen de muestra tratada, no se lo tomará en cuenta en este análisis.

En la Tabla XXI se muestran los valores de USD/m<sup>3</sup> de los tratamientos en los que las remociones de los parámetros fisicoquímicos en seguimiento resultaron más elevadas.

**TABLA XXI. GASTOS DE OPERACIÓN POR TRATAMIENTO APLICADO.**

| Tratamiento                               | Dosis                                 |                |                | Tiempo<br>(h) | Remoc.<br>COT (%) | DQO<br>(mg/L) | USD/<br>m <sup>3</sup> |
|---|---------------------------------------|----------------|----------------|---------------|-------------------|---------------|------------------------|
|   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(mM) | Fe(II)<br>(mM) | Otro           |               |                   |               |                        |
| <b>Fenton</b>                             | 200                                   | 3              | --             | 24            | 64                | 635           | 20,07                  |
|   | 250                                   | 3              | --             | 24            | 65                | 528           | 22,55                  |
| <b>Fenton +<br/>Temperat.</b>             | 200                                   | 3              | 40°C           | 2             | 67                | 569           | 20,07                  |
| <b>Foto-Fenton</b>                        | 200                                   | 3              | UV<br>(254 nm) | 2             | 44                | 997           | 22,02                  |
| <b>Fenton +<br/>Temp. +<br/>Biológico</b> | 100                                   | 1.5            | Palmera        | 3,5           | 83                | 324,5         | 14,87                  |
|   | 100                                   | 1.5            | Balsa          | 3,5           | 88                | 145,5         | 14,87                  |

En la actualidad, la empresa estudiada aplica un tratamiento de floculación-coagulación (proceso convencional) seguido de filtros de arena y carbón activado para la depuración de sus aguas residuales. Este tratamiento tiene un costo de aproximadamente USD 3,5/m<sup>3</sup> que en comparación con el planteado en base a este estudio (USD 14,87/m<sup>3</sup>), resulta mucho más económico. Sin



embargo, la cantidad de lodos generados por la planta de tratamientos actual encarece su coste final debido a que el coste por gestión de lodos es de USD 26/kg haciéndolo poco rentable. Adicionalmente, se debe remarcar que los parámetros fisicoquímicos de DQO y SST del agua tratada por el proceso convencional resultaron por encima del límite máximo permisible por ley ecuatoriana en ciertos meses del año 2013.

# CAPÍTULO 6

## 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 6.1. Conclusiones

El tratamiento por Fenton a 40°C + Biofiltros para aguas residuales industriales de una industria gráfica, muestra ser una alternativa de tratamiento eficiente en la remoción de materia orgánica COT al igual que otros parámetros fisicoquímicos como la DQO y DBO<sub>5</sub>.

La modificación del pH de la muestra original de 7.7 a 3 obtuvo un porcentaje de remoción de los parámetros COT, DQO y SST del 33.6%, 50% y 98% respectivamente. Esta disminución del pH además de generar el medio ácido necesario para que se lleven a cabo las reacciones del proceso Fenton redujo la cantidad de

reactivos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{FeSO}_4$  a agregar pues el nivel inicial de materia orgánica fue menor.

Las concentraciones óptimas de los reactivos utilizados en el proceso Fenton y foto-Fenton obtenidas experimentalmente fueron 200 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 3 mM de  $\text{FeSO}_4$ .

La temperatura afectó significativamente las reacciones de Fenton. Una temperatura entre 40-60°C fue suficiente para elevar los porcentajes de mineralización desde 37% a 66%, demostrando así que la reacción de regeneración del  $\text{Fe}^{3+}$  es acelerada.

No hay diferencias significativas en la remoción de materia orgánica entre el Fenton y el foto-Fenton, lo que reduce de manera importante los costes por la no utilización de luz ultravioleta - UV.

Se determinó que la combinación Fenton a 40°C + Biofiltros de lecho vegetal, mejora la eficiencia en la reducción de los siguientes parámetros: COT, DQO y  $\text{DBO}_5$ , estos disminuyeron significativamente por debajo del límite máximo permisible para los parámetros DQO y  $\text{DBO}_5$  (500 mg/l y 250 mg/l) establecidos en la normativa ambiental vigente. La combinación de estas técnicas también logró una disminución de los costes de tratamiento ya que

al aplicar un post tratamiento con biofiltros de lecho vegetal las dosis óptimas de los reactivos Fenton pudieron ser disminuidas a la mitad.

De acuerdo al análisis estadístico prueba de t de Student se determinó que el emplear dentro de los biofiltros balsa o palma como lecho filtrante es indiferente, pues los resultados de carbón orgánico total COT no difieren significativamente.

La caracterización del lecho vegetal, mostró que los tintes azoicos básicos: basic red y basic blue, que presentan en su estructura moléculas catiónicas son rápida y fácilmente adsorbidos por el adsorbente celulosa presente en la balsa y la palma debido a la presencia de puntos de adsorción con carga negativa, mediante procesos de quimisorción. Mientras que los tintes aniónicos ácidos y metílicos: violet acid, red acid, methyl orange y methyl red presentan una inestabilidad de adsorción en ambos adsorbentes (balsa y palma) debido a la repulsión de cargas entre el tinte aniónico y los grupos  $\text{OH}^-$  de la celulosa llevándose a cabo el proceso de fisorción. Se determinó que la palma posee una capacidad de adsorción de tintes aniónicos mucho más significativa que la balsa.

Mediante la combinación de los procesos de adsorción y degradación biológica anaerobia se obtuvo una remoción de color de los tintes ácidos, situación que no se lleva a cabo en la degradación biológica en medio anaerobio sin aplicación de sustrato vegetal. De igual forma se determinó que la adaptación de bacterias es ligeramente más efectiva en la balsa que con la palma.

Se realizó un diseño preliminar de una planta de tratamiento de aguas residuales mediante la aplicación del proceso Fenton a 40°C + Biofiltros de acuerdo a los resultados obtenidos en esta tesis de grado. Para el diseño se consideró un caudal de entrada de 36 m<sup>3</sup>/día y los siguientes elementos: tanque equalizador u homogeneizador, reactor de mezcla rápida # 1 para acidificación con zona de sedimentación, reactor de mezcla rápida # 2 para proceso Fenton con zona de sedimentación, banco de 20 biofiltros empacados con lecho vegetal y depósito para lodos.

De acuerdo al análisis de costos efectuado, se determinó que el tratamiento propuesto Fenton a 40°C + Biofiltros genera un costo de USD 14,87/m<sup>3</sup>, que resulta aproximadamente cuatro veces mayor al costo que generalmente tiene el tratamiento convencional de este efluente, sin embargo la gestión de los lodos generados por la

aplicación del tratamiento convencional encarece su costo final lo que lo hace poco rentable adicionando a esto que los parámetros fisicoquímicos del agua tratada por el proceso convencional resultaron estar por encima del límite máximo permisible establecido en la normativa ambiental ecuatoriana.

## **6.2. Recomendaciones**

Una vez optimizado y analizado el tratamiento para efluentes de industria gráfica propuesto en esta tesis de grado mediante Fenton a 40°C + Biofiltros, se recomienda:

Para efluentes con carga orgánica similares a los analizados, utilizar el proceso Fenton con las concentraciones de reactivo de 1.5 mM de  $\text{FeSO}_4$  y 100 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Monitorear periódicamente la eficiencia de remoción de la materia orgánica mediante la medición de COT en el efluente de los biofiltros instalados, con el objeto de determinar el estado de los mismos y realizar su mantenimiento en el momento oportuno para de esta forma evitar problemas de obturación, ensuciamiento, en general, pérdida de eficiencia del proceso. En base al trabajo experimental en laboratorio, los biofiltros construidos tuvieron un

periodo de uso de tres meses, no existiendo en este periodo, saturación del lecho filtrante ni disminución de la eficiencia de remoción de materia orgánica. Por lo tanto se puede tomar como base inicial dicho periodo trimestral para mantenimientos.

Aunque no fue tema de estudio de esta tesis de grado, se recomienda también el seguimiento de otros parámetros como la toxicidad del efluente y de esta manera determinar la eficiencia de este parámetro.

Para efluentes residuales de carga orgánica superior a los analizados en esta tesis, se deberá realizar diluciones del mismo con otro tipo de agua para rebajar la carga orgánica y poder utilizar el sistema de tratamiento.

# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zaldumbide, F., & Barrera, C., (2009). Remoción de Color en Aguas Contaminadas con tintas, pre-tratadas electroquímicamente mediante ozono en medio alcalino. Vol 11, núm. 1, pp 68 – 76. Universidad Autónoma del Estado de México, México.
- [2] Tapas N, Sunita S, Pathe P, Kaul. (2003). Pre – treatment of currency printing ink wastewater through coagulation-floculation process. *Water, Air, Soil Pollut.*, 148: 15 – 30.
- [3] 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.
- [4] Zhou. D, Zhao. T, Hu. S (2007). Absorbing Properties of Activated carbon for Treating Water-based Ink-Manufacturing Wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 30(3): 85-86.
- [5] 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.
- [6] Torres, F. (2014). Tratamiento de aguas residuales mediante la combinación de técnicas avanzadas de oxidación y biofiltros. Tesis



Doctoral. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Las Palmas de Gran Canaria – España.

- [7] José María Vargas. (1985). Historia de la Cultura Ecuatoriana, Capítulo XIII, Nuevos Aspectos de Cultura, La Primera Imprenta de la Audiencia de Quito. Quito Ecuador.
- [8] Tinoco, S., & Honorato, J. (2003). Superintendencia de Compañías
- [9] Soledad Soto Quito. (2009). Formulación del Plan Estratégico y del Primer Plan Operativo de la Empresa Artes Gráficas Torrescal S.A. en la ciudad de Quito, pp 10 – 13. Escuela Superior Politécnica Nacional, Quito - Ecuador.
- [10] Instituto Nacional de Estadísticas y Censos. (2012). Clasificación Nacional de Actividades Económicas CIIU 4.0.
- [11] Canagraf. (2011). Problemas Ocasionados por el papel y las tintas, insumos básicos para la elaboración de materiales impresos, Capítulo 1.
- [12] E.A. Roberto Cabanilla. (2010). Estudio de Impacto Ambiental Expost de las Instalaciones de la Empresa Incarpalm S.A.
- [13] I.Q. Gamaliel Che Galicia. (2011). Remoción de un Colorante de los Efluentes de la Industria Textil Mediante Adsorción en una Zeolita Natural, pp 13 -15. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. México D.F. - México. Tesis de M.S.
- [14] Francis John K, 1991. Ochroma pyamidale Cav. Balsa. SO-ITF-SM-41. New Orlands, LA: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Southern Forest Experimental Station

- [15] Whitmore Jacob L. 1968. Density variation in the wood of Costa Rican balsa. Ann Arbor; MI: University of Michigan 79 p. Tesis de M.S.
- [16] Marco Vinueza, Ecuador Forestal, Ficha Técnica No. 7 – Balsa
- [17] Liogier, Alain Henri. 1978. Árboles dominicanos. Santo Domingo, República Dominicana: Academia de Ciencias de la República Dominicana, 220 p.
- [18] Givnish, Thoma J. 1978. On the adaptive significance of compound leaves, with particular reference to tropical trees.
- [19] Dávila, W. 2011. Evaluación de la actividad hormonal de: Thidiazuron (TDZ), Thidiazuron con ácido  $\alpha$ -Nafatalen acético (TDZ/ANA) vs 6-Bencil amino purina (BAP), 6 – Bencil amino purina con ácido  $\alpha$  Nafatalen acético (BAP/ANA); como inductores de brotes en la etapa de multiplicación a partir de yemas apicales de balsa (*Ochroma lagopus*). Escuela Politécnica del Ejército. Quito – Ecuador.
- [20] Kunkel, G. and Kunkel, M. A. 1974. Flora de Gran Canaria. Árboles y arbustos arbóreos. Excmo. Cabildo Insular de Gran Canaria. Las Palmas de Gran Canaria. Vol 1 : 4-5.
- [21] Revista Todo 2011, Unidad de Información General, Medio Ambiente, La Palma Canaria – *Phoenix Canariensis*
- [22] Dr. D. Miguel Ángel González Pérez. 2001. Caracterización Molecular de la Palmera Canaria (*Phoenix Canariensis*) como base para su conservación. Universidad de Las Palmas Gran Canaria. Tesis Doctoral.

- [23] Torriani, L. 1599. Descripción e Historia del reino de las Islas Canarias antes Afortunadas, con el parecer de sus fortificaciones, 1599 (298 pp.). Imprenta Goya. Santa Cruz de Tenerife, 1978.
- [24] Borchsenius, F., Pedersen, H.B. & H. Balslev, 1998. Manual to the palms of Ecuador. AAU Reports 37: 1- 217.
- [25] Jardín Botánico de Bogotá “José Celestino Mutis”, Manual Verde
- [26] José Antonio del Cañizo Perate. 2011. Palmeras, Todos los géneros y 565 especies, 475 p. Ediciones Mundi – Prensa.
- [27] Borchsenius, F., Moraes, M, 2006. Diversidad y usos de palmeras andinas (Arecaceae) 25: 412- 486.
- [28] Vargas, I. 1994. Ecology and uses of *Parajubaea torallyi* in Bolivia. Principes 48: 141 – 147.
- [29] G.E. Moeller, M.A. Garzón. (2003). Desarrollo de tecnologías no convencionales para el tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes tipo azo. Anuario IMTA 2003. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. – México.
- [30] Garzón, R. (2009). Cinética de Degradación de Colorantes Textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de *Agave tequilana* Webber var. Azul. Pontificia Universidad Javeriana. Tesis Microbiólogo Industrial.
- [31] Chung-Chuan, H. & Bor-Yann, C. (2006). Comparative study on reaction selectivity of azo dye decolorization by *Pseudomonas luteola*. Journal of

Hazardous Materials, 141 (2007) 842 – 849.

- [32] Hilguera, O., Arroyave, J. & Florez, L. (2008). Diseño de un Biofitro para reducir el Índice de Contaminación por cromo generado en las industrias de curtido de cueros. *Dyna*, Año 76, Nro. 160, pp 107 – 119. Medellín - Colombia
- [33] Natesan, B. & Chellapandian, K. (2011). Plant toxic and non-toxic nature of organic dyes through adsorption mechanism of cellulose surface. *Journal of Hazardous Materials*, 189 (2011) 294 – 300.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] Vermilyea, A. W., & Voelker, B. M. (2009). Photo-Fenton reaction at near neutral pH. *Environmental Science & Technology*, 43(18), 6927-6933.
- [37] 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.
- [38] Niklas Hayek. Degradation of pesticides in aqueous solution by the photo-

Fenton process. Solar Wastewater Detoxification. Editorial VDM.

- [39] Aguado Alonso, José, Editor. Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales. Universidad Rey Juan Carlos de Madrid, Madrid, 2012. 182 páginas.
- [40] 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.
- [41] Jurado, J. (2009). Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton. Universitat Politècnica de Catalunya. Tesis Máster I.A.
- [42] Emmanuelle de Paiva Telemaco. (2008). Degradacáo Fotoquímica de Efluentes Industriais Contendo Polipropileno e Isoniazida, Tesis de Doctorado. Natal/ RN.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.

- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] Martínez, E. C., & López, G. D. (2001). Tratamiento químico de contaminantes orgánicos. *INGENIERIA QUIMICA-MADRID-*, 33(375), 149-160.
- [49] Doménech, 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.
- [50] 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.
- [51] 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.

- [52] Bigda, R. J. (1995). Consider fenton chemistry for waste-water treatment. *Chemical Engineering Progress*, 91(12), 62-66.
- [53] Faust B.C.; Hoigne J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmosphere Environmental* 24A(1) (1990) 79-89.
- [54] Parra S.; et al. Photochemical versus couple photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 153-168.
- [55] Kim S.M.; Vogelpohl A. Degradation of organic pollutants by the Photo Fenton Process. *Chem. Eng. Technol.* 21 (1998) 187-191; Tang W.Z.; Huang C.P. 2,4-diclorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environmental Technology* 17 (1996) 1371-1378
- [56] Zhang H., Choi H.J., Huang C. (2005). Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 125, 166 – 174.
- [57] Torrades F., García – Montaña J., Doménech X., Núñez L., García-Hortal J.A. (2004b). Decolorisation and mineralisation of homo - and bireactive dyes Under Fenton and photo-Fenton conditions. *Coloration Technology*, 120, 188-194.
- [58] Pérez M., Torrade F., Doménech X., Peral J. (2001). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, 36, 2703 – 2710.
- [59] Pérez M., Torrade F., Doménech X., Peral J. (2002). Removal of organic

contaminants in paper pulp treatment effluent under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, 63-74.

- [60] Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classis Fenton´s peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33 – 50.
- [61] User Manual for Total Organic Carbon Analyzer, TOC-V<sub>CPH/CPN</sub>. Shimadzu Corporation, Japan.
- [62] 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.
- [63] Talinli, I., & Anderson, G. K. (1992). Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water research*, 26(1), 107-110.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] 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.

- [67] Soo-Young Kim, Jin-Young An, Byung-Woo Kim. The effects of reductant and carbon source on the microbial decolorization of azo dyes in an anaerobic sludge process. *Dyes and Pigments* 76 (2008) 256-263.
- [68] Abeysinghe, D. H., Shanableh, A., & Rigden, B. (1996). Biofilters for water reuse in aquaculture. *Water Science and Technology*, 34(11), 253-260.
- [69] Avnimelech, Y. (2006). Bio-filters: the need for a new comprehensive approach. *Aquacultural engineering*, 34(3), 172-178.
- [70] 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.
- [71] 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.
- [72] Gobierno de la República del Ecuador. Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA). (2013). "Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de efluentes: Recurso Agua". Libro VI, Título VII, Anexo 1.
- [73] 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.

- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] J.J. Pignatello. (1992). Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26 994-951.
- [77] 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.
- [78] 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.
- [79] Ince, N. H. (1999). "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Water Research*, 33(4), 1080-1084.
- [80] 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.

- [81] Albert R. (2010). Treatment of industrial wastewater by fenton process combine with coagulation. Pregrade thesis. Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, University Malaysia Pahang.
- [82] Wang, Z., Li, G. (2001). The Relation between TOC and CODCr. Arid Environmental Monitoring.
- [83] 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*.
- [84] V. Sarria, S. Kenfack, O. Guillod, C. Pulgarin. (2003). An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 159(1) 89–99.
- [85] C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato. (2009). Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Research*, 43(3) 661–668.
- [86] E. Elmolla, M. Chaudhuri. (2009). Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 170(2-3) 666–672.
- [87] 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.
- [88] 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.

- [89] 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.
- [90] M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou. (2008). Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Separation and Purification Technology* 61(1) 103–108.
- [91] 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.
- [92] American Public Health Association. (1992). *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*.
- [93] 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.
- [94] 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
- [95] Martínez, E. C., & López, G. D. (2001). Tratamiento químico de contaminantes orgánicos. *INGENIERIA QUIMICA-MADRID-*, 33(375), 149-

160.

- [96] Navarro Abellán M. (2008). Advanced oxidation processes applied to the elimination of sulfamethoxazole and trimethoprim. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Barcelona. Tesis doctoral.
- [97] 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
- [98] 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.
- [99] 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.
- [100] Torrades, F., García-Hortal, J. A., & Nunez, L. (2008). Fenton and photo-Fenton oxidation of a model mixture of dyes—overall kinetic
- [101] 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.
- [102] Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Gobierno de España. Sistemas de refrigeración industrial. <http://www.prtr-es.es/data/images/resumen%20ejecutivo%20bref%20refrigeraci%C3%B3n%20y%20>

[20vac%C3%ADo-0bbe00e0169ac61a.pdf](#). Visitado el 27 de Agosto de 2014.

- [103] Watt, B. E., Proudfoot, A. T., & Vale, J. A. (2004). Hydrogen peroxide poisoning. *Toxicological reviews*, 23(1), 51-57.
- [104] 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.
- [105] Zhao J., Xie Y., Chen F., He J., Wang H. (2000). Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe<sup>3+</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under visible irradiation; *J. Photochem. And Photobiol. A: Chemistry*, 136, pp. 235-240.
- [106] 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.
- [107] 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.
- [108] Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8(4), 125-131.
- [109] 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.

- [110] 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.
- [111] 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.
- [112] Plant toxic and non-toxic nature of organic dyes through adsorption mechanism on cellulose surface. Natesan Buvaneshwaria, Chellapandian Kannanb. *Journal of Hazardous Materials* 189 (2011) 294–300.
- [113] Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa and D. Smith. *J. Chem. Soc.*, 1960, 3973-3993.
- [114] Estudio de degradación de lignina asistida por fotoconductores  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  y  $Bi_2W_2O_9$  impurificados con nitrógeno en presencia de energía UV y visible. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental. Verónica Janette Cedeño Garcidueñas. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. 2011.
- [115] Díaz-Báez, M.; Espitia, S. y Molina, F. (2002) Digestión Anaerobia una Aproximación a la Tecnología. UNIBIBLIOS. Bogotá, Colombia
- [116] Water Environmental Federation, American Society Engineers (1998). Design Municipal Wastewater Treatment Plants. Fourth Edition. USA.

- [117] Wastewater Treatment Plant Design. P. Aarne Vesilind. Water Environment Federation, Jan 1, 2003 - 512 pages
- [118] Consejo Nacional de Electricidad. (2012). Página Web: [www.conelec.gob.ec](http://www.conelec.gob.ec).



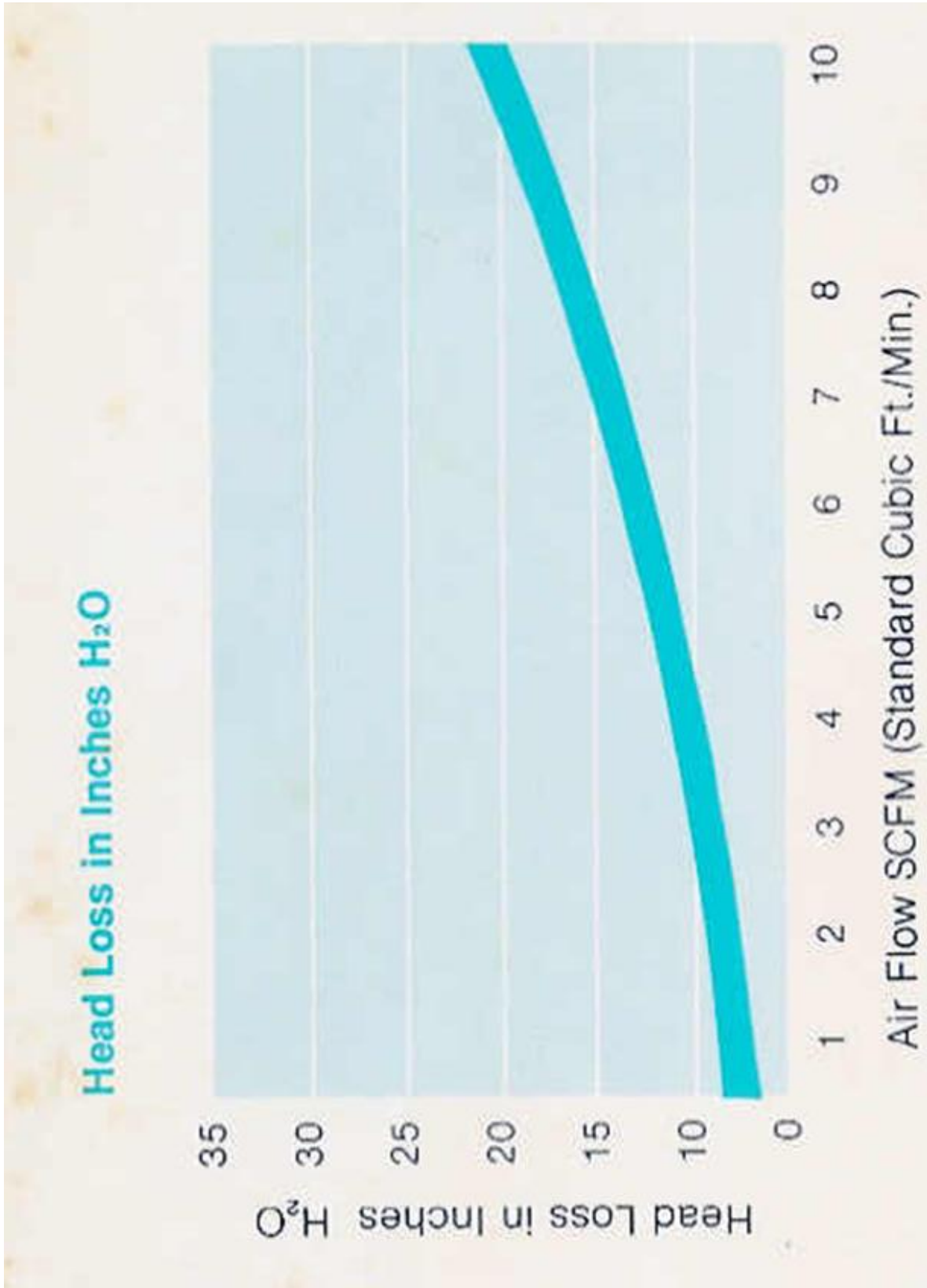
# **ANEXOS**

# **ANEXO A**

# **ANEXO B**

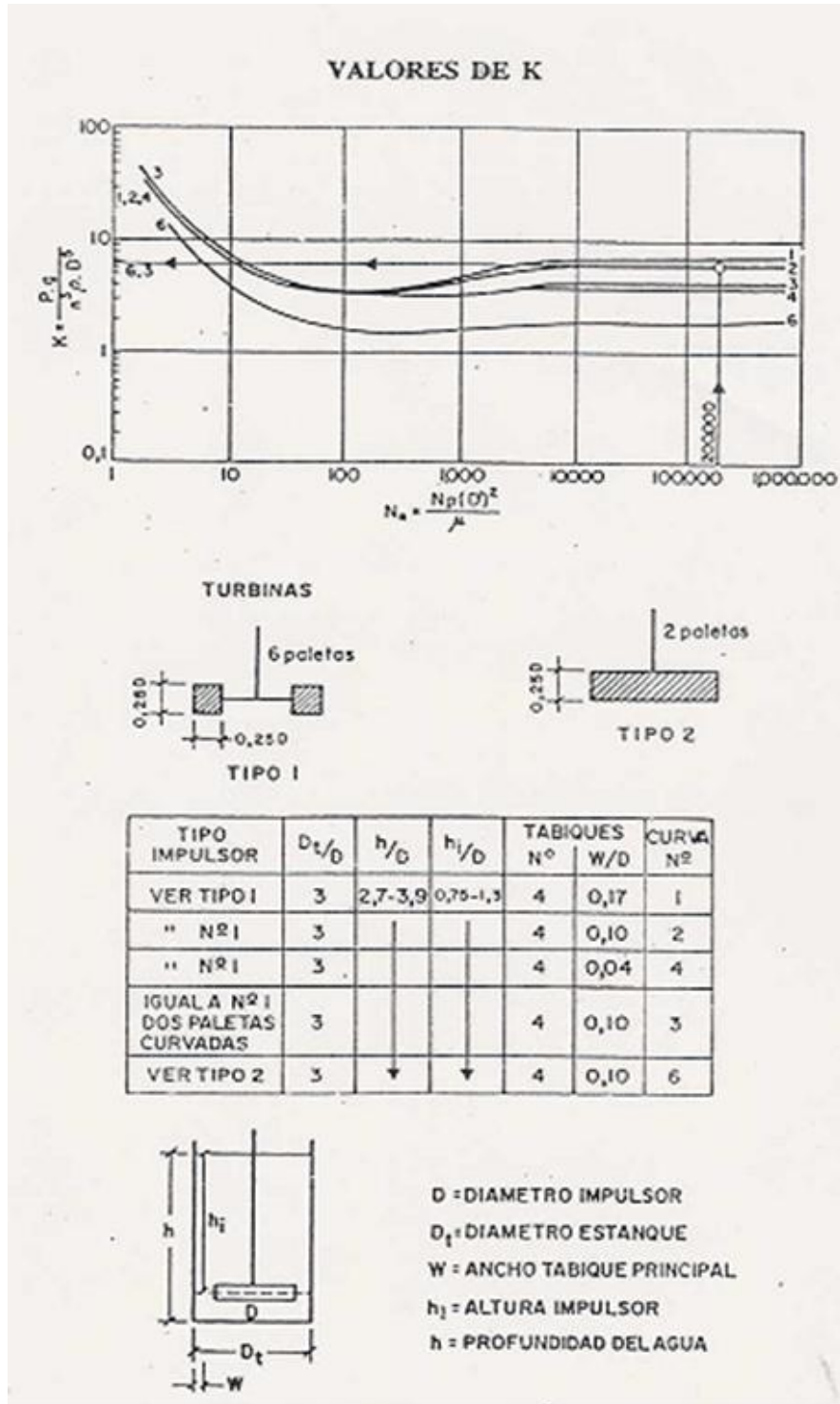
# **ANEXO B.1**

## Pérdida de presión vs flujo de aire



## **ANEXO B.2**

# Parámetros para diseño de tanque de mezcla rápida/lenta



**ANEXO B.3**

**PLANOS**



## **ANEXO B.4**

## Calculador de costos por aplicación de peróxido de hidrógeno al 50%

| Descripción  | Valor | Unidades                                    | Observación      |
|--|-------|---|------------------|
| Dosis a aplicar  | 100   | mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>            | Ingresar valor   |
| Peso Molecular H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                               | 34    | g /mol                                      | Valor fijo       |
| Concentración H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> disponible en el mercado       | 50    | %   | Valor fijo       |
| Densidad H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (según concentración en el mercado) | 1.196 | g/ml  | Valor fijo       |
| Volumen de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /volumen de muestra cruda         | 0.006 | l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50%/l cruda | Valor calculado  |
| Costo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50%                                    | 0,73  | USD/kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50%    | Ingresar valor   |
| Costo por volumen de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50%                     | 0,87  | USD/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50%     | Valor calculado  |
| Costo por volumen de muestra cruda   | 4,96  | USD/m <sup>3</sup> cruda                    | <b>RESULTADO</b> |

*Ejemplo de cálculo:*

$$\frac{V_{H_2O_2 \ 50\%}}{V_{agua \ cruda}} = \frac{100 \text{ mmol } H_2O_2}{1 \text{ l agua cruda}} \times \frac{34 \text{ g } H_2O_2}{1 \text{ mol } H_2O_2} \times \frac{100 \text{ H}_2\text{O}_2 \ 50\%}{50 \text{ H}_2\text{O}_2} \times \frac{1 \text{ ml } H_2O_2 \ 50\%}{1,196 \text{ g } H_2O_2 \ 50\%} \times 10^{-6}$$

$$\frac{V_{H_2O_2 \ 50\%}}{V_{agua \ cruda}} = 0,0057 \frac{\text{l } H_2O_2 \ 50\%}{\text{l agua cruda}}$$

$$\frac{USD}{V_{agua \ cruda}} = \frac{USD \ 0,73}{1 \text{ kg } H_2O_2 \ 50\%} \times \frac{1,196 \text{ kg } H_2O_2 \ 50\%}{1 \text{ l } H_2O_2 \ 50\%} \times \frac{0,0057 \text{ l } H_2O_2 \ 50\%}{1 \text{ l agua cruda}} \times 10^3$$

$$\frac{USD}{V_{agua \ cruda}} = USD \ 4,96/m^3 \text{ agua cruda}$$

## Calculador de costos por aplicación de sulfato ferroso

| Descripción  | Valor | Unidades                      | Observación      |
|--|-------|-------------------------------|------------------|
| Dosis a aplicar  | 1.5   | mM FeSO <sub>4</sub>          | Ingresar valor   |
| Peso Molecular FeSO <sub>4</sub>                       | 151.9 | g /mol                        | Valor fijo       |
| Volumen de FeSO <sub>4</sub> /volumen de muestra cruda | 227.9 | mg FeSO <sub>4</sub> /l cruda | Valor calculado  |
| Costo FeSO <sub>4</sub>                                | 1     | USD/kg FeSO <sub>4</sub>      | Ingresar valor   |
| Costo por volumen de muestra cruda                     | 0.23  | USD/m <sup>3</sup> cruda      | <b>RESULTADO</b> |

*Ejemplo de cálculo:*

$$\frac{m_{FeSO_4}}{V_{agua\ cruda}} = \frac{1.5\ mmol\ FeSO_4}{l\ agua\ cruda} \times \frac{151,9\ mg\ FeSO_4}{1\ mmol\ FeSO_4}$$

$$\frac{m_{FeSO_4}}{V_{agua\ cruda}} = 227,9 \frac{mg\ FeSO_4}{l\ agua\ cruda}$$

$$\frac{USD}{V_{agua\ cruda}} = \frac{USD\ 1}{1\ kg\ FeSO_4} \times \frac{1\ kg}{10^6\ mg} \times 227,9 \frac{mg\ FeSO_4}{l\ agua\ cruda} \times \frac{1000\ l}{1\ m^3}$$

$$\frac{USD}{V_{agua\ cruda}} = USD\ 0,23 / m^3\ agua\ cruda$$

# Calculador de costos por aplicación de ácido sulfúrico 1

## M

| Descripción                                       | Valor | Unidades   | Observacion      |
|---|-------|--|------------------|
| Dosis a aplicar                                   | 1.5   | L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M/ m <sup>3</sup> | Ingresar valor   |
| Peso molecular del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 98,08 | g/mol  | Valor fijo       |
| Densidad del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%   | 1,84  | g/ml   | Valor fijo       |
| Costo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Concentrado  | 69.33 | USD/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%.            | Ingresar valor   |
| Costo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M          | 3,51  | USD/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M             | Valor fijo       |
| Costo por volumen de muestra cruda                | 5,26  | USD/m <sup>3</sup> cruda                             | <b>RESULTADO</b> |

*Ejemplo de cálculo:*

$$\frac{V_{H_2SO_4 \ 95\%}}{V_{Sol.H_2SO_4 \ 1 \ M}}$$

$$= \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{l \text{ solución}} \times \frac{98,08 \text{ g } H_2SO_4}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \times \frac{95 \text{ g } H_2SO_4 \ 95\%}{100 \text{ g } H_2SO_4} \times \frac{1 \text{ ml } H_2SO_4 \ 95\%}{1,84 \text{ g } H_2SO_4 \ 95\%}$$

$$\frac{V_{H_2SO_4 \ 95\%}}{V_{Sol.H_2SO_4 \ 1 \ M}} = \frac{50,64 \text{ ml } H_2SO_4 \ 95\%}{l \ H_2SO_4 \ 1 \ M}$$

$$\frac{USD}{V_{agua \ cruda}} = \frac{1,5 \text{ l } H_2SO_4 \ 1 \ M}{m^3 \text{ agua cruda}} \times \frac{50,64 \text{ ml } H_2SO_4 \ 95\%}{l \ H_2SO_4 \ 1 \ M} \times \frac{USD \ 69,33}{10^3 \text{ ml } H_2SO_4 \ 95\%}$$

$$\frac{USD}{V_{agua \ cruda}} = USD \ 5,26/m^3 \text{ agua cruda}$$

## Calculador de costos por aplicación de hidróxido de sodio 1 M

| Descripción                         | Valor | Unidades                    | Observación      |
|-------------------------------------|-------|-----------------------------|------------------|
| Dosis a aplicar                     | 5.52  | L NaOH 1 M / m <sup>3</sup> | Ingresar valor   |
| Peso Molecular NaOH                 | 40    | g /mol                      | Valor fijo       |
| Masa NaOH requerida /m <sup>3</sup> | 0.22  | kg NaOH/m <sup>3</sup>      | Valor calculado  |
| Costo de NaOH                       | 20.00 | USD/kg NaOH                 | Ingresar valor   |
| Costo por volumen de muestra cruda  | 4.42  | USD/m <sup>3</sup> cruda    | <b>RESULTADO</b> |

*Ejemplo de cálculo:*

$$\frac{m_{NaOH}}{V_{Sol.NaOH\ 1\ M}}$$

$$= \frac{1\ mol\ NaOH}{l\ sol\ NaOH\ 1\ M} \times \frac{40\ g\ NaOH}{1\ mol\ NaOH} \times \frac{5,52\ l\ sol\ NaOH\ 1\ M}{1\ m^3\ agua\ cruda} \times \frac{1\ kg\ NaOH}{1000\ g\ NaOH}$$

$$\frac{m_{NaOH}}{V_{Sol.NaOH\ 1\ M}} = \frac{0,22\ kg\ NaOH}{m^3\ agua\ cruda}$$

$$\frac{USD}{V_{agua\ cruda}} = \frac{0,22\ kg\ NaOH}{m^3\ agua\ cruda} \times \frac{USD\ 20}{kg\ NaOH}$$

$$\frac{USD}{V_{agua\ cruda}} = USD\ 4,42/m^3\ agua\ cruda$$