

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con Reconocimiento de Validez Oficial por Decreto Presidencial
Del 3 de Abril de 1981



**“TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES FENÓLICAS
SINTÉTICAS MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN”**

TESIS:

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

PRESENTA

DORIAN PRATO GARCÍA

Director de Tesis: Dr. Rubén César Vásquez Medrano.

Lectora: MSc. Margarita Hernández Esparza.

Lector: Dr. Ciro Ortiz Estrada.

RESUMEN:

En el presente trabajo se hacen uso de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) en el tratamiento de soluciones sintéticas de fenol en condiciones próximas a la neutralidad, y usando concentraciones operativas en el rango de 200-800 mg/L de contaminante aproximadamente. Como requisito básico para considerar un proceso de tratamiento eficiente en la eliminación de compuestos recalcitrantes se hace necesario: la eliminación total del contaminante problema o la reducción de su concentración a un nivel tal que posibilite su descarga a una planta de tratamiento de aguas residuales sin provocar efectos negativos en el desempeño de los microorganismos presentes; la eliminación de los subproductos de degradación que puedan presentar un efecto tóxico sobre los sistemas biológicos convencionales y finalmente la eliminación de los reactivos empleados para el tratamiento que puedan causar algún nivel de inhibición en sistemas biológicos de postratamiento. (Inhibidores de aceptores de electrones por ejemplo, como es el caso del H_2O_2).

Se seleccionaron dos Procesos Avanzados de Oxidación: Los procesos asistidos con radiación solar con reactores solares CPC y un proceso de tipo electroquímico. Los procesos estudiados garantizaron la remoción del contaminante problema, pero sólo los procesos asistidos con radiación solar mediados con Ferrioxalato- H_2O_2 garantizaron un efluente que cumpliera con las restricciones mencionadas con anterioridad. Los procesos asistidos con $FeOx-H_2O_2$ alcanzaron mineralizaciones superiores al 83% como promedio, en reactores tipo batch en condiciones estancadas y de flujo cerrado para diferentes volúmenes de muestra tratada.

Adicionalmente se estudiaron los procesos fotoasistidos tipo foto Fenton usando como fuente de catalizador Fe^{3+} y Fe^0 (hierro cero valente) en el tratamiento de soluciones sintéticas de fenol de 500 mg/L a pH ácido en reactores batch operando en condiciones estancadas y en flujo cerrado respectivamente. En los casos estudiados se logró un efluente con grados de mineralización superiores al 98% después de una hora de tratamiento.

Para el caso del tratamiento electroquímico con electrodos DSA de soluciones sintéticas de fenol de 100 mg/L, se logró remover el contaminante objetivo después de 5h de tratamiento usando un electrodo de Ti/SnO_2 en un reactor tipo filtro prensa. El electrodo de $Ti/TaOx$, bajo las mismas condiciones operativas estudiadas fue incapaz de remover el fenol presente aún después de 5h de tratamiento.

Finalmente, se aplicaron los procesos fotoasistidos con $FeOx-H_2O_2$ y foto Fenton (Fe^0) en reactores CPC de flujo cerrado en el tratamiento de un lixiviado maduro de relleno sanitario. Para los procesos estudiados, se lograron remociones superiores al 56% en el color, expresado como una reducción en la absorbancia a 500 nm del lixiviado durante la primera hora de tratamiento y tasas de mineralización superiores al 28% después de 2h de tratamiento.

Palabras clave:

CPC, DSA, Estancado, Fenton, Ferrioxalato, Flujo cerrado, Radiación Solar.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

1. INTRODUCCIÓN A LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.1 MANEJO DE RESIDUOS PELIGROSOS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.2 SITIOS CONTAMINADOS Y PASIVOS AMBIENTALES POR RESIDUOS PELIGROSOS EN MÉXICO
; **ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.3 CONTAMINANTES Y CUERPOS DE AGUA. SITUACIÓN DE MÉXICO ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.4 GESTIÓN DEL AGUA EN MÉXICO..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.5 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES EN MÉXICO.. ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.6 PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.6.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.7 TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.7.1 TRATAMIENTO DE MATERIA EN SUSPENSIÓN ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.7.2 TRATAMIENTO DE MATERIA DISUELTA ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.7.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO BIOLÓGICOS..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.7.4 TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS. ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.7.5 OTROS TIPOS DE TRATAMIENTO..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.8 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO₃). ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.8.1 VENTAJAS DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PAOS... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.9 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN NO FOTOQUÍMICOS..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.9.1 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.9.2 PROCESOS DE TRATAMIENTO CON OZONO (O₃)..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.9.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO CON OZONO (O₃)-H₂O₂ ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.9.4 PROCESOS DE TRATAMIENTO FENTON ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.9.5 PROCESOS SONOQUÍMICOS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.10 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN FOTOQUÍMICOS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.10.1 PROCESOS DE TRATAMIENTO CON OZONO (O₃)-UV ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.10.2 PROCESOS DE TRATAMIENTO H₂O₂-UV ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.10.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO CON OZONO (O₃)-H₂O₂-UV ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.10.4 PROCESOS DE TRATAMIENTO FOTO FENTON Y FERRIOXALATO (FEOX)..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.10.7 PROCESOS DE TRATAMIENTO MEDIADOS CON FERRIOXALATO ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.11 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN FOTOASISTIDOS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.11.1 PROCESOS FOTOCATALÍTICOS HOMOGÉNEOS – HETEROGÉNEOS... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.11.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN ASISTIDOS POR RADIACIÓN SOLAR ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.11.3 ESTADO DEL ARTE DE LOS REACTORES SOLARES..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.12 APLICACIONES ACTUALES. ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.12.2 APLICACIONES POTENCIALES DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.12.2.1 CONCENTRACIÓN MÁXIMA ORGÁNICA PERMISIBLE.. ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.12.2.2 CONTAMINANTES NO BIODEGRADABLES ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 1.12.2.3 CONTAMINANTES PELIGROSOS EN MEZCLAS ORGÁNICAS COMPLEJAS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

1.13	CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
2.	OBJETIVOS DEL PROYECTO	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
2.1	OBJETIVO GENERAL	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
2.2	JUSTIFICACIÓN DE LA PROPUESTA	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
2.3	ESTADO DEL ARTE DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN ..	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
2.4	APORTES DEL PROYECTO AL ESTADO DEL ARTE.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.1	REACTIVOS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.2	DESCRIPCIÓN DEL REACTOR BATCH (TIPO A).....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.3	DESCRIPCIÓN DE LOS FOTORREACTORES CPC DE FLUJO CERRADO ...	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.4	METODOLOGÍA DE LOS EXPERIMENTOS DE FOTOTRATAMIENTO	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.5	DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN ELECTROQUÍMICO	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.6	RECOLECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.6.1	DETERMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.6.2	DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.7	OTRAS METODOLOGÍAS ANALÍTICAS EMPLEADAS.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.7.1	DETERMINACIÓN DE LA DBO ₅	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.7.2	PREPARACIÓN DE LA PRUEBA DE DBO ₅ Y DE TOXICIDAD RESPIROMÉTRICA	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.7.3	DETERMINACIÓN DE LA DBO ₅	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.7.4	PRUEBA DE TOXICIDAD DEL EFLUENTE: MÉTODO RESPIROMÉTRICO	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.7.5	CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO RESIDUAL EN EL EFLUENTE TRATADO	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.7.6	DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA TOTAL INCIDENTE SOBRE EL REACTOR.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.8	DISEÑO DE LAS PRUEBAS Y DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LAS PRUEBAS DE FOTOTRATAMIENTO (REACTORES A-B-C).....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS EN EL TRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN FOTOASISTIDOS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.1	TRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN A PH NATURAL ASISTIDOS CON FEOX/H ₂ O ₂	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.1.1	DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.2	PRUEBAS PRELIMINARES DE FOTOTRATAMIENTO DE FENOL. DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN OXALATO/HIERRO	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.2.1	CTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN SOLUCIÓN EN LA VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN DEL FENOL.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.2.2	UDIO DE LA EFICIENCIA DE LAS RELACIONES OPERACIONALES DETERMINADAS A MAYOR CONCENTRACIÓN DE CONTAMINANTE	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.3	OTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE PROCESOS ASISTIDOS CON FEOX-H ₂ O ₂ EN REACTORES BATCH (TIPO A)	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.3.1	OTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE FEOX-H ₂ O ₂ EN SISTEMAS DE FLUJO CERRADO (REACTOR TIPO B).....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.4	OTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL (400 PPM) MEDIANTE PROCESOS ASISTIDOS CON FEOX-H ₂ O ₂ EN REACTORES BATCH (TIPO A)....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.5	OTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL (588 PPM) MEDIANTE PROCESOS ASISTIDOS CON FEOX-H ₂ O ₂ EN REACTORES BATCH (TIPO A)....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.6	OTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL (733 PPM) MEDIANTE PROCESOS ASISTIDOS CON FEOX-H ₂ O ₂ EN REACTORES BATCH (TIPO A)....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

4.7 EBAS DE TRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE FOTO FENTON CON HIERRO CERO VALENTE A PH ÁCIDO EN REACTORES DE FLUJO CERRADO (TIPO C).... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

4.8 TAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES FENÓLICAS SINTÉTICAS MEDIANTE PROCESOS ELECTROQUÍMICOS..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

4.9 LISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS FOTOQUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

4.9.1 TAMIENTO DE DATOS CINÉTICOS..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

4.9.2 ODO DE LOS TIEMPO DE VIDA MEDIA ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

4.10 ERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN PARA EL CASO DE FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE FEOX-H₂O₂ EN REACTORES BATCH (TIPO A)

¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

4.11 DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN PARA EL CASO DE TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE ELECTRODOS DSA (REACTOR D) ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

4.12 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE FEOX-H₂O₂ EN REACTORES BATCH (TIPO A) ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5. RELLENOS SANITARIOS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.1 CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DE UN RELLENO SANITARIO ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.2 REACCIONES DE DEGRADACIÓN ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.2.1 HIDRÓLISIS AEROBIA ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.2.2 HIDRÓLISIS Y FERMENTACIÓN..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.2.3 ACETOGÉNESIS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.2.4 METANOGÉNESIS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.2.5 MADURACIÓN Y ESTABILIZACIÓN ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.2.6 REACCIONES QUÍMICAS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.2.7 REACCIONES FÍSICAS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.3 COMPOSICIÓN DEL LIXIVIADO DE UN RELLENO SANITARIO..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.4 PROCESOS CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS.. ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.4.1 PROCESOS FÍSICOQUÍMICOS, COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN-SEDIMENTACIÓN..... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.4.2 PROCESOS POR MEMBRANAS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.4.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO MEDIANTE SISTEMAS BIOLÓGICOS ... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.5 NORMATIVIDAD APLICABLE Y DESCRIPCIÓN DEL RELLENO SANITARIO DE TEMIXCO, MORELOS1 ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.6 CARACTERIZACIÓN DEL LIXIVIADO DEL SITIO DE DISPOSICIÓN DE BASURAS EN TEMIXCO, MORELOS. ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.6.1 COLECTA DE LAS MUESTRAS ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.6.2 ESTUDIO PRELIMINAR DE BIODEGRADABILIDAD DEL LIXIVIADO.... ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.7 RESULTADOS DEL TRATAMIENTO DE LA MUESTRA I (LV1) MEDIANTE FEOX-H₂O₂ A PH NATURAL. ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

CONCLUSIONES ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

BIBLIOGRAFÍA ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

INTRODUCCIÓN:

La problemática de la contaminación del agua a nivel mundial es un hecho bastante conocido debido a los graves casos reportados en los últimos veinte años. También son ampliamente conocidas las limitaciones manifiestas de los procesos instalados en la actualidad para la depuración de las aguas residuales de tipo industrial e inclusive urbano, debido a la presencia de sustancias altamente complejas que en un principio no pueden ser degradadas por microorganismos.


Por tal motivo surge la necesidad de la aplicación de nuevas tecnologías, capaces de operar de manera independiente o conjunta (sistemas híbridos) para el tratamiento de compuestos recalcitrantes. En éste punto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) representan una alternativa interesante debido a la capacidad casi indiscriminada de degradar la materia orgánica a través de especies altamente oxidantes como los radicales HO^\bullet , los cuales pueden ser generados de manera eficiente por métodos: electroquímicos, sonoquímicos, fotoquímicos asistidos con radiación UV artificial o radiación solar natural, etc., en medios homogéneos y heterogéneos, en condiciones de acidez o basicidad. Otra ventaja inherente a éste tipo de tecnologías es la generación de un efluente mineralizado o por lo menos biocompatibilizado y con una mínima producción de residuos al final del proceso de tratamiento.

Dentro de éste grupo de tecnologías se encuentra los procesos tipo Fenton (convencionales o fotoasistidos), que de manera eficiente logran eliminar compuestos biorecalcitrantes que serían de otra manera imposibles de tratar en sistemas biológicos naturales o artificiales. Las ventajas del método son varias: el Fe (II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. Los sistemas Fenton presentan como limitación la necesidad de operar en condiciones de acidez y un cambio en la misma produce efectos negativos en la eficiencia debido a la poca solubilidad de los iones Fe(III) generados en el tratamiento. Como alternativa a los procesos foto Fenton, el sistema tipo Ferrioxalato permite una ampliación del intervalo de operación (pH) hasta condiciones próximas a la neutralidad debido a la complejación del hierro-oxalato. Además, estos complejos presentan una fuerte absorción a longitudes de onda superiores a los 300nm, garantizando un mejor aprovechamiento del espectro solar.

El presente trabajo se orienta a la búsqueda de un principio de solución para la problemática de las aguas residuales industriales con cargas medianas-altas de contaminantes. Para lograr este objetivo se buscará a partir del tratamiento de un compuesto de referencia como el fenol, la determinación de las condiciones operativas de procesos fotoasistidos mediados con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en condiciones próximas a la neutralidad que garanticen la mineralización o biocompatibilización del efluente tratado. Adicionalmente se estudia y compara la eficiencia en la remoción de fenol con procesos electroquímicos operando en flujo cerrado con electrodos dimensionalmente estables (DSA).

La tesis esta organizada en cinco capítulos. En el capítulo uno se hace una breve introducción a los procesos de tratamiento de aguas residuales industriales (convencionales y avanzados) y se muestran las ventajas y desventajas de cada uno de ellos, teniendo como objetivo final un análisis de aplicabilidad al tratamiento de aguas residuales fenólicas. Igualmente se busca presentar de manera breve el proceso de gestión de las aguas residuales (industriales y domésticas) en México y el efecto que éstas causan sobre el entorno.

En el capítulo dos se definen las metas del trabajo y la metodología de investigación, para garantizar la selección de una alternativa de tratamiento aceptable desde el punto de vista técnico, económico y ambiental.



En el capítulo tres se presentan las técnicas analíticas usadas para el seguimiento del compuesto orgánico seleccionado (fenol) así como sus productos de degradación principales: ácidos carboxílicos, quinonas y benzoquinonas. Asimismo, el capítulo incluye la descripción de los reactores utilizados y la secuencia experimental empleada durante las pruebas fotocatalíticas y electroquímicas.

El capítulo cuatro está dedicado a la presentación y discusión de los resultados obtenidos para el tratamiento de soluciones sintéticas de fenol mediante procesos avanzados de oxidación de tipo fotoquímico y electroquímico.

Finalmente, en el capítulo cinco se presenta un ejemplo de aplicación para los procesos de fototratamiento estudiados en los capítulos anteriores. La matriz de trabajo seleccionada fue un lixiviado maduro, generado en un tiradero de basura ubicado en Temixco, Morelos.

ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

A:	Área [L^2].
AH:	Ácidos húmicos.
AF:	Ácidos fúlvicos.
BPC:	Bifenilo policlorado.
C:	Carbono.
$^{\circ}C$:	Grado centígrado.
CCP:	Colector Cilindro Parabólico.
CIEMAT:	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas.
COD:	Carbono orgánico disuelto [mg C/L].
CONAGUA:	Comisión Nacional del Agua.
COT:	Carbono orgánico total [mg C/L].
COV:	Compuesto Orgánico Volátil.
CPC:	Colector parabólico compuesto.
CT:	Carbono total [mg C/L].
DSA:	Dimensionalmente Estable.
DBO ₅ :	Demanda biológica de oxígeno a 5 cinco días. [mg O ₂ /L].
DQO:	Demanda química de oxígeno [mg O ₂ /L].
E ⁰ :	Potencial Estándar de Electrodo [V].
E _{celda} :	Potencial de celda.
ENH:	Electrodo Normal del Hidrógeno.
F:	Constante de Faraday 96500 [C/mol]
g:	gramo.
GC:	Cromatografía de gases.
h:	Hora.
ICA:	Índice de Calidad del Agua.
HPLC:	Cromatografía Líquida de Alta Resolución.
HU:	Huminas.
INE:	Instituto Nacional de Ecología.
k:	Constante de velocidad.
kg:	Kilogramo.
L:	Litro.
m:	Metro.
M:	Concentración molar [mol/L].
MS:	Espectrofotometría de masas.
N:	Normalidad [Equivalente gramo/L]
nm:	Nanómetro
OR:	Osmosis Inversa.
PAO:	Procesos Avanzado de Oxidación.
PM:	Peso molecular [g/mol].
ppm:	Partículas por millón [mg/L]
PROFEPA:	Procuraduría Federal de Protección al Ambiente.
PSA:	Plataforma Solar de Almería.
R ² :	Coefficiente de correlación.
s:	Segundo.
SEMARNAT:	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
SSV:	Sólidos Suspendidos Volátiles.
TRH:	Tiempo de retención hidráulica [t].
UV:	Radiación ultravioleta.
UV _G :	Radiación ultravioleta Global.
V:	Voltio.
V:	Volumen [L^3].
W:	Vatio.

CAPÍTULO 1

PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.

El objetivo de este capítulo es hacer una breve introducción a los procesos de tratamiento de aguas residuales industriales (convencionales y avanzados) y mostrar las ventajas y desventajas de cada uno de ellos, teniendo como objetivo final un análisis de aplicabilidad al tratamiento de aguas residuales fenólicas. Igualmente se busca presentar el proceso de gestión de las aguas residuales industriales y domésticas en México y el efecto que éstas causan sobre el entorno, el panorama sugiere la implementación de procesos avanzados de tratamiento para cumplir con la normatividad ambiental vigente sobre calidad del agua.

Debido a la incapacidad manifiesta de los procesos biológicos convencionales en el tratamiento de efluentes industriales complejos, los procesos avanzados se proyectan como una alternativa viable para la remoción (mineralización) o biocompatibilización de compuestos orgánicos tóxicos.

En este punto, los procesos fotocatalíticos muestran un gran atractivo debido a: su bajo costo, gran potencialidad dentro de la república, y al bajo impacto causado sobre los recursos naturales, al ser en principio una tecnología no intensiva en el consumo de energía generada a partir de fuentes antropogénicas.

1. INTRODUCCIÓN A LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

1.1 MANEJO DE RESIDUOS PELIGROSOS

La ignorancia acerca de las implicaciones de arrojar los residuos por doquier sin ningún control, ha tenido como consecuencia situaciones graves de contaminación ambiental, sobre todo en los países o regiones más industrializados (o en vías de desarrollo). Lo anterior ha traído consigo grandes costos desde la perspectiva de la pérdida de la capacidad de los suelos de sustentar los procesos de degradación de la materia orgánica por la destrucción de los organismos encargados de ello, así como de su fertilidad, o bien desde la perspectiva del deterioro de la calidad del agua en las fuentes de abastecimiento subterráneas o superficiales. A esos costos se suman los del monitoreo de contaminantes para determinar la magnitud del problema y priorizar las acciones de remediación, así como los derivados de dichas acciones (INE-SEMARNAP, 1999).

No menos importantes han sido los costos que ha representado la evacuación e indemnización a poblaciones que inadvertidamente se asentaron sobre entierros de residuos peligrosos sólidos o líquidos, conteniendo compuestos orgánicos tóxicos, depositados inadecuadamente en sitios no autorizados, como sucedió en Love Chanel, en Estados Unidos o en Lekerkerk, Holanda. A los ejemplos citados se suman los casos desafortunados de intoxicación humana ocurridos en Japón, tanto por la descarga a la bahía de Minamata de residuos industriales conteniendo mercurio, que fueron bioacumulados por los peces e intoxicaron a los que los consumieron, como por la descarga a un río de residuos mineros conteniendo cadmio, lo que contaminó cultivos de arroz y provocó el envenenamiento de quienes se alimentaron con él (INE-SEMARNAP, 1999).

La Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR, por sus siglas en inglés), creada para apoyar en la evaluación y priorización para fines de limpieza, de los riesgos relacionados con los sitios contaminados con residuos peligrosos en Estados Unidos, ha contribuido a recopilar y analizar de manera sistemática y ponderada la información disponible sobre los posibles efectos en la salud derivados de la contaminación de dichos sitios. La razón que motivó esta iniciativa, es el hecho de que los Estados Unidos es el país que genera la mayor cantidad de residuos peligrosos, la cual equivale aproximadamente a 275 millones de toneladas anuales y que ha identificado alrededor de 38,000 sitios contaminados con este tipo de residuos, de los cuales 1,407 se encuentran en la lista nacional de sitios prioritarios para ser objeto de acciones de remediación, mediante la utilización de los recursos financieros del superfondo. Se ha calculado que para el año 2020, el 20 ó 25 por ciento de los costos de proyectos ambientales en ese país, estará destinado a acciones de remediación que representarán un gasto equivalente al 0.5 por ciento de su producto interno bruto (INE-SEMARNAP, 1999).

El 41 por ciento de los 1,287 sitios incluidos en la base de datos HazDat, corresponden a lugares abandonados de depósito o tratamiento de residuos como basureros a cielo abierto y rellenos sanitarios mal construidos u operados; el 33 por ciento son instalaciones de fábricas abandonadas y los incluidos en la categoría de “otros” comprenden cuerpos de agua contaminados, tales como pozos de abastecimiento o lagos. Las 10 sustancias consideradas como prioritarias por el superfondo y más frecuentemente encontradas en los sitios contaminados aparecen listadas en la tabla 1 (INE-SEMARNAP, 1999).

Una estimación realizada por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés), indica que alrededor de 41 millones de personas viven a una distancia de 6.5 km de 1,134 sitios contaminados por el manejo inadecuado de residuos peligrosos clasificados como prioritarios (INE-SEMARNAP, 1999).

Tabla 1. Sustancias prioritarias y más frecuentemente encontradas en los sitios contaminados con residuos peligrosos en Estados Unidos.

Rango	Sustancia	Frecuencia de presencia en sitios contaminados (%)
1	Plomo	Plomo (79)
2	Arsénico	Arsénico (68)
3	Mercurio metálico	Tricloroetileno (66)
4	Cloruro de vinilo	Benceno (64)
5	Benceno	Cromo (57)
6	Cadmio	Cadmio (52)
7	Bifenilos policlorados	Tetracloroetileno (49)
8	Cloroformo	Tolueno (45)
9	Benzopireno	2-Dietilhexilftalato (43)
10	Tricloroetileno	Cloruro de vinilo (41)

Fuente: Traducido de Lichtveld M.Y., Johnson B.L., *Public Health Implications of Hazardous Waste Sites in the United States. Hazardous Waste and Public Health: International Congress on the Health Effects of Hazardous Waste. Princeton Scientific Publishing Co. Inc. 1994, p.p.14-32.*

En los estudios de salud relacionados con sitios contaminados las sustancias involucradas con mayor frecuencia, se encuentran relacionadas en la Tabla 2. Se debe destacar que la mayoría de sustancias consignadas en la tabla 2 corresponden a compuestos aromáticos que resultan por lo general recalcitrantes a los sistemas de tratamiento biológico convencionales (INE-SEMARNAP, 1999).

Tabla 2. Sustancias involucradas en los estudios de salud relacionados con sitios contaminados.

Sustancia	Frecuencia (%) con la que se observó
Compuestos orgánicos volátiles	87%
Sustancias inorgánicas	87%
Plaguicidas halogenados	50%
Hidrocarburos policíclicos	45%
Ftalatos	44.5%
Fenoles y ácidos fenólicos	35%
Nitrosaminas/éteres/alcoholes	19%
Misceláneos	17%
Radionucleidos	3%
Bencidinas/aminas aromáticas	2%

Fuente: Modificado de Lichtveld M.Y., Johnson B.L., *Public Health Implications of U.S. Hazardous Waste Sites. Hazardous Waste and Public Health: International Congress on the Health Effects of Hazardous Waste. Princeton Scientific Publishing Co. Inc. 1994, p.p.14-32.*

1.2 SITIOS CONTAMINADOS Y PASIVOS AMBIENTALES POR RESIDUOS PELIGROSOS EN MÉXICO

En los últimos años, se ha tomado conciencia sobre las amenazas a la salud y al ambiente por el uso indiscriminado de las sustancias químicas tóxicas, particularmente, aquellas de origen sintético y que requieren tiempos prolongados para su degradación en el ambiente, mejor conocidas como sustancias tóxicas persistentes (STP). Entre éstas se encuentran diversos grupos de sustancias orgánicas generalmente cloradas, los compuestos polibromados y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Las propiedades tóxicas de estas sustancias

perduran durante largo tiempo en el ambiente y pueden recorrer grandes distancias antes de almacenarse en los tejidos grasos u otros tejidos, particularmente de los humanos, peces y otros mamíferos, además de que tienden a concentrarse a medida que se transmiten a través de las cadenas tróficas (Garfias y Ayala et al., 1995; Fernández et al., 2004). Como característica adicional se tiene que este tipo de sustancias —dada su complejidad estructural— no pueden ser degradadas de manera eficaz por los procesos biológicos convencionales (aerobios-anaerobios).

En México, el proceso de industrialización ha venido avanzando y diversificándose aceleradamente en los últimos cincuenta años. Lo cual ha traído como consecuencia una producción creciente y variada de residuos peligrosos. La falta de infraestructura de servicios para el manejo ambiental de los residuos peligrosos, asociada a conductas irresponsables, ha traído consigo que gran número de estos residuos se viertan al drenaje, en barrancas, en tiraderos de basura a cielo abierto o se encuentren almacenados en condiciones inapropiadas en empresas que están operando e incluso en instalaciones industriales o de servicios abandonadas (Garfias y Ayala et al., 1995; INE-SEMARNAP 1999; Fernández et al., 2004).

En el futuro, con una economía moderna y abierta al comercio internacional, el volumen generado y su diversidad aumentarán con mayor rapidez. La producción y el uso de estos compuestos químicos sintéticos se ha incrementado en forma considerable en lo que va del siglo, en particular a partir de la década de los años cuarenta. Se sabe de la existencia de más de tres millones de compuestos orgánicos y de la fabricación de más de cuarenta mil en la actualidad (Garfias y Ayala et al., 1995; Fernández et al., 2004).

En la Tabla 3 se describen los principales residuos peligrosos que la Profepa¹ ha encontrado en los sitios en los que han sido abandonados. Mientras que en la Tabla 4 se mencionan los casos recabados por el INE² (INE-SEMARNAP, 1999).

¹ PROFPEA: PROCURADURÍA FEDERAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE.
WWW.PROFPEA.GOB.MX/

² Instituto Nacional de Ecología. www.ine.gob.mx/

Tabla 3. Sitios abandonados e ilegales con residuos peligrosos.

Estado	No. de Sitios	Principales residuos
Baja California	8	Solventes, metales pesados, polvo de fundición, aceites.
Baja California Sur	2	Jales, escoria de fundición.
Campeche	4	Aceite quemado, residuos biológico- infecciosos, lodos de perforación.
Chiapas	17	Plaguicidas, hidrocarburos, residuos hospitalarios, solventes.
Chihuahua	13	Hidrocarburos, compuestos químicos, aceites Gastados.
Coahuila	15	Metales pesados, jales, aceite residual, hidrocarburos, compuestos químicos biológico- infecciosos.
Durango	3	Hidrocarburos, insecticidas
Estado de México	10	Escorias de fundición, biológico-infecciosos, compuestos químicos, lubricantes gastados
Guanajuato	10	Aceites, metales pesados, organoclorados, lodos, escorias de fundición, aceites gastados
Hidalgo	6	Escorias de fundición, nats de pintura
Jalisco	7	Tierras de blanqueo, tetracloroetileno, lodos, residuos de baterías, tierra contaminada con diesel y combustible
Morelos	1	Tambores metálicos, sin identificaciones vacíos y llenos.
Nayarit	5	Residuos hospitalarios, jales, hidrocarburos
Nuevo León	22	Escoria de fundición, aluminio, plomo, cadmio, níquel, aceite, cianuros, hidrocarburos
Oaxaca	1	Industriales peligrosos
San Luís Potosí	10	Residuos hospitalarios, asbesto, escoria de fundición, níquel, lodos, botes de pintura
Sinaloa	4	Envases de agroquímicos
Tamaulipas	8	Escoria de fundición, aceites, arena silica, fenoles, vacíos compuestos químicos, recipientes
Veracruz	8	Biológico-infecciosos, azufre
Zacatecas	9	Jales, metales pesados, reactivos químicos
Total	166	

Fuente: Profepa, Informe trianual 1995-1997, 1998.

Tabla 4. Relación de sitios afectados por disposición inadecuada de residuos peligrosos.

Ubicación		Descripción
Municipio o Delegación	Estado	Tipo de contaminantes o residuos peligrosos abandonados
Azcapotzalco	Distrito Federal	Hidrocarburos, metales pesados y BPC's
Tijuana	Baja California	Plomo (Pb)
Saltillo	Coahuila	Diesel
Tultitlán	México	Acido Fosfórico, hexametáfosfato, tripolifosfato, carbonato de sodio
San Francisco del Rincón	Guanajuato	Cromo (Cr)
Salamanca	Guanajuato	Agroquímicos y azufre contaminado con agroquímicos. Residuos conteniendo ácido sulfúrico
Tula	Hidalgo	Catalizadores gastados (metales pesados)
Guadalajara	Jalisco	Hidrocarburos
Santa Catarina	Nuevo León	Combustóleo
San Luís Potosí	San Luís Potosí	Plomo (Pb) y arsénico (As)
Coatzacoalcos	Veracruz	Plomo (Pb)
Coatzacoalcos	Veracruz	Azufre líquido, aceites, solventes y lodos con cromo
Tultitlán	México	Cromo (Cr)
Miguel Hidalgo	Distrito Federal	Hidrocarburos totales del petróleo, solventes y metales pesados
Ecatepec	México	Hidrocarburos totales del petróleo y metales pesados
Coatzacoalcos	Veracruz	Fosfoyeso
Progreso	Yucatán	Gasolina y diesel
Cumobabi	Sonora	Plomo y cadmio
San Luís Potosí	San Luís Potosí	Plomo
Monterrey	Nuevo León	Plomo

Fuente: Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas, INE 1996.

1.3 CONTAMINANTES Y CUERPOS DE AGUA. SITUACIÓN DE MÉXICO

De los diversos compuestos químicos encontrados en aguas superficiales y subterráneas, los orgánicos representan el mayor riesgo por sus efectos en el ambiente y en la salud humana. Dentro de este grupo de compuestos, los solventes industriales y los hidrocarburos aromáticos derivados del petróleo son los más comúnmente encontrados en cuerpos de agua. Además existe una gran cantidad de desechos en estado sólido, que al descomponerse y mezclarse con el agua de lluvia, producen lixiviados. Las fuentes de contaminación que pueden afectar los sistemas de agua pueden ser "puntuales y no puntuales". Se consideran fuentes puntuales a las fábricas, refinerías, tintorerías, gasolineras, aeropuertos, tiraderos de basura, tanques enterrados, así como derrames que suceden al transportar compuestos químicos. Por otro lado, como ejemplos de fuentes no puntuales -difusas- se consideran la aplicación de plaguicidas en zonas agrícolas, los canales de drenaje y los sistemas de tuberías para el transporte de hidrocarburos (Fernández et al., 2004).

Un sistema de agua subterránea se degrada cuando un compuesto orgánico potencialmente tóxico alcanza concentraciones de varias decenas de microgramos por litro (partes por billón) o más. Muchos de los compuestos orgánicos tienen solubilidades en agua del orden de decenas y centenas de miligramos por litro (partes por millón). Por lo tanto, sólo se requieren pequeñas masas de estos compuestos para que se observe un efecto en los recursos de agua subterránea, en forma de plumas de contaminación originadas por disolución a largo plazo, advección o dispersión de los contaminantes. Los productos químicos encontrados en agua subterránea se originan por lo general de actividades urbanas e industriales (Garfias y Ayala et al., 1995; INE-SEMARNAP 1999; Fernández et al., 2004).

En México se aprovechan 340 zonas geohidrológicas, de las que se extraen aproximadamente 30 mil millones de m³ al año, utilizándose 63% para riego, 19% para satisfacer las necesidades de agua de 55 millones de habitantes, 13% para abastecer a la industria y el 5% lo aprovecha la población rural. En lo referente a sistemas de agua subterránea ha prevalecido la idea errónea de que los acuíferos se encuentran protegidos de manera natural de las diversas fuentes de contaminación. Sin embargo, a partir de la década de los años setenta se ha registrado, a una tasa alarmante, la presencia de contaminantes de origen industrial, municipal y agrícola en agua subterránea (Garfias y Ayala et al., 1995; INE-SEMARNAP 1999; Fernández et al., 2004).

1.4 GESTIÓN DEL AGUA EN MÉXICO

La mayoría de los cuerpos de agua superficial del país reciben descargas de aguas residuales sin tratamiento, ya sea de tipo doméstico, industrial, agrícola o pecuario, lo que ocasiona grados variables de contaminación que limitan el uso directo del agua. A través de la Red Nacional de Monitoreo de Calidad del Agua (RNMCA), la Comisión Nacional del Agua realiza monitoreos al comportamiento de la calidad de las aguas superficiales. Se debe notar, que la calidad de los cuerpos de agua condiciona el uso a que se destina el recurso y depende de las características de la descarga recibida (CNA, 2006).

En el 2005 se contó con 914 sitios, de los cuales 358 corresponden al componente de Red Primaria (195 en cuerpos superficiales, 42 en zonas costeras y 121 en acuíferos), 272 a la Red Secundaria (226 en cuerpos superficiales, 16 en zonas costeras y 30 en aguas subterráneas), 191 sitios a estudios especiales (88 en cuerpos superficiales, 47 en zonas costeras y 56 en aguas subterráneas) y 93 sitios a la Red de Referencia Subterránea. Se cubrieron 299 cuerpos de agua superficial en 98 cuencas, que cubre los 39 cuerpos de agua de importancia nacional, con sitios fijos para evaluar las tendencias de cambio en el tiempo (Red Primaria), incluyendo las 14 cuencas que reciben mayor carga de contaminantes en el país (CNA, 2006).

Para la evaluación de la calidad del agua, actualmente la CONAGUA está utilizando dos parámetros indicadores de la misma, la Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO₅) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). La evaluación de la calidad del agua al año 2005 para la DBO₅ se realizó con 370 estaciones de monitoreo ubicadas en zonas con actividades de diversos tipos en el Territorio Nacional, de las cuales se cuenta con información para este parámetro. La escala de clasificación se muestra en la figura 1.

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)		
CRITERIO mg/l	CLASIFICACIÓN	COLOR
DBO ₅ ≤ 3	EXCELENTE No contaminada	AZUL
3 < DBO ₅ ≤ 6	BUENA CALIDAD Aguas superficiales con bajo contenido de materia orgánica biodegradable	VERDE
6 < DBO ₅ ≤ 30	ACEPTABLE Con indicio de contaminación. Aguas superficiales con capacidad de autodepuración o con descargas de aguas residuales tratadas biológicamente	AMARILLO
30 < DBO ₅ ≤ 120	CONTAMINADA Aguas superficiales con descargas de aguas residuales crudas, principalmente de origen municipal	NARANJA
DBO ₅ > 120	FUERTEMENTE CONTAMINADA Aguas superficiales con fuerte impacto de descargas de aguas residuales crudas municipales y no municipales	ROJO
Demanda Química de Oxígeno (DQO)		
DQO ≤ 10	EXCELENTE No contaminada	AZUL
10 < DQO ≤ 20	BUENA CALIDAD Aguas superficiales con bajo contenido de materia orgánica biodegradable y no biodegradable	VERDE
20 < DQO ≤ 40	ACEPTABLE Con indicio de contaminación. Aguas superficiales con capacidad de autodepuración o con descargas de aguas residuales tratadas biológicamente	AMARILLO
40 < DQO ≤ 200	CONTAMINADA Aguas superficiales con descargas de aguas residuales crudas, principalmente de origen municipal	NARANJA
DQO > 200	FUERTEMENTE CONTAMINADA Aguas superficiales con fuerte impacto de descargas de aguas residuales crudas municipales y no municipales	ROJO

Figura 1. Escala de clasificación de la calidad del agua. Fuente: Subdirección técnica de CONAGUA, 2006.

La información del Índice de Calidad del Agua (ICA) para el año 2005, indicaba que a nivel nacional, el 42% de los casos presentaba condiciones excelentes, posibilitando su uso para prácticamente cualquier actividad; el 12% se encontraba poco contaminada, lo que restringía el uso directo del agua en ciertas actividades; el 12% estaba contaminado y un 5% altamente contaminado, haciendo difícil su uso directo en casi cualquier actividad (ver figura 2). Con base en los resultados de la evaluación de la calidad para el periodo 1974-2000, las cuencas con mayor grado de contaminación de agua superficial, eran las de Lerma, Alto Balsas, Bajo Bravo y Alto Pánuco. Las de menor grado eran las del Grijalva, Usumacinta y porciones de las del Pánuco y el Alto y Medio Bravo (CONAGUA, 2005).

En lo relativo a la calidad del agua subterránea, la gran mayoría de los acuíferos contenían agua de buena calidad natural a nivel nacional, sólo se tenían identificados alrededor de 40 acuíferos que presentaban cierta degradación de la calidad del agua por actividades antropogénicas o por causas de origen natural, así como otros casos que tenían concentraciones de fluoruros y arsénico superiores a los establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, que motivaban el empleo de tratamientos de potabilización del agua, en forma previa a su consumo (CONAGUA, 2005).

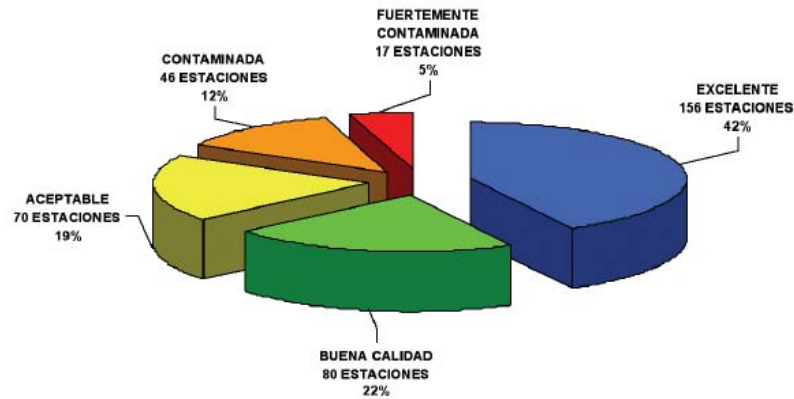


Figura 2. Porcentaje de estaciones de monitoreo en cuerpos de agua superficial de la República Mexicana, clasificadas de acuerdo a cada categoría de DBO₅. Año 2005. Fuente: Subdirección General Técnica, CONAGUA.

Una de las principales fuentes de contaminación son las descargas del uso industrial. Aunque la industria no emplea un gran volumen de agua, la contaminación que genera es mucho mayor que la de los centros de población. Durante el año 2005 se descargaron aproximadamente 8.5 km³ de aguas residuales municipales y 5.62 km³ de aguas residuales no municipales (incluyendo aguas de uso de tipo industrial), lo que equivalía a más de 8.74 millones de toneladas al año de carga orgánica, expresada como demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅). Para ese año, se tenía identificado que los giros industriales que descargaban los mayores volúmenes de aguas residuales eran el azucarero, el químico, el petrolero, el del hierro y acero, así como el de la celulosa y el papel (CONAGUA, 2005). A continuación se presenta un resumen de los datos principales relacionados con la generación de aguas residuales del año 2005.

Aguas residuales:	8.05	km ³ /año (255 m ³ /s)
Se recolectan en alcantarillado:	6.46	km ³ /año (205 m ³ /s)
Se tratan	2.26	km ³ /año (71.8 m ³ /s)
Se generan:	2.17	millones de toneladas de DBO ₅ al año
Se recolectan en alcantarillado:	1.75	millones de toneladas de DBO ₅ al año
Se remueven en los sistemas de tratamiento:	0.52 ^{b)}	millones de toneladas de DBO ₅ al año
Usos no municipales, incluyendo a la industria:		
Aguas residuales:	5.62	km ³ /año (178 ^{a)} m ³ /s)
Se tratan	0.85	km ³ /año (26.8 m ³ /s)
Se generan:	6.57 ^{a)}	millones de toneladas de DBO ₅ al año
Se remueven en los sistemas de tratamiento:	0.99 ^{b)}	millones de toneladas de DBO ₅ al año

Figura 3. Caudal de aguas residuales municipales y no municipales y generación y remoción de DBO₅

Notas: a) Valor estimado por la Subdirección General de Programación, con base en la tendencia de crecimiento del volumen concesionado para uso no municipal.

b) Valor estimado por la Subdirección General de Programación, con base en el incremento del volumen tratado. Fuentes: Subdirección General Técnica y Subdirección General de Infraestructura Hidráulica Urbana. CONAGUA.

Para el año 2005, se estima que en los sistemas de alcantarillado se colectaron 205 m³/s de aguas residuales municipales y de ellas solo 71.8 m³/s recibieron tratamiento. De las aguas tratadas, 25.3 m³/s se reusaron en forma directa, 1.2 m³/s en forma indirecta y el resto se dispuso en cuerpos receptores. Del caudal no tratado que asciende a 133.2 m³/s, 118.5 m³/s se destinaron a reúso indirecto, 9.4 m³/s a reúso directo y 5.3 m³/s fueron descargados a cuerpos receptores (CONAGUA, 2005).

Finalmente, en el territorio Mexicano, debido a su geografía y clima destacan dos grandes zonas de disponibilidad del recurso hídrico, la primera de ellas que comprende el sur y sureste y la segunda el norte, centro y noroeste del país. La disponibilidad natural en la primera de ellas es 7 veces mayor que en el resto del país. Sin embargo, en la zona norte y centro se asienta el 77% de la población, se genera el 85% del PIB y sólo se tiene el 32% de la disponibilidad natural media. En el país se utiliza el 15% del volumen de disponibilidad natural media de agua, sin embargo, en la porción norte se utiliza más del 40% de la disponibilidad natural media, lo que se considera por la Organización de las Naciones Unidas (ONU), como una fuerte presión sobre el recurso hídrico (CONAGUA, 2005).

1.5 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES EN MÉXICO³

Antes que nada, sería preciso establecer el significado de aguas residuales, el cual se puede obtener de la norma oficial mexicana:

“Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas”.

Afortunadamente existen normas oficiales en México, ya que es necesario regular las descargas de aguas residuales en la industria y en otros sectores, para lograr una protección consciente del medio ambiente. Sin embargo, en México están algunos de los ríos más contaminados no sólo de nuestra región, sino del mundo (Lerma, Pánuco, Coatzacoalcos). La Norma Oficial asociada al proyecto de tratamiento por procesos avanzados de oxidación de aguas residuales es:

Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores, provenientes de la industria de refinación de petróleo y petroquímica.

La vigilancia del cumplimiento de la Norma Oficial Mexicana corresponde a la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, por conducto de la Comisión Nacional del Agua a través de la subsecretaría de fomento y normatividad ambiental, la PROFEPA y a la Secretaría de Marina en el ámbito de sus respectivas atribuciones, cuyo personal realizará los trabajos de inspección y vigilancia que sean necesarios. Las violaciones a la misma se sancionarán en los términos de la Ley de Aguas Nacionales y su Reglamento, Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, la Ley Federal sobre Metrología y Normalización y demás ordenamientos jurídicos aplicables. Existe una Norma para algunos tipos de industria, sin embargo, esto no elimina el problema en su totalidad (CONAGUA, 2005).

Los desechos como: aceites, sólidos y metales de los procesos pueden ser tratados y eliminados en una planta industrial de tratamiento de aguas residuales haciendo más eficientes los procesos convencionales. Las aguas residuales pueden pulirse aún más utilizando procesos de tratamiento avanzados para eliminar materia orgánica residual y los sólidos disueltos restantes. La pureza de las aguas residuales tratadas y recicladas puede aproximarse a la del agua destilada (CONAGUA, 2005).

En el año 2005, las 1433 plantas en operación en el país trataron 71.8 m³/s, es decir 35% de los 205 m³/s recolectados en los sistemas de alcantarillado municipales, en la tabla 5 se presentan los datos más relevantes asociados al tratamiento de aguas residuales en la federación.

³ http://www.imacmexico.org/ev_es.php?ID=17380_208&ID2=DO_TOPIC.

Tabla 5. Plantas de tratamiento de aguas residuales municipales en operación por Entidad Federativa, para los años 2004 y 2005.

Estado	2004			2005		
	Número de plantas en operación	Capacidad instalada	Caudal tratado	Número de plantas en operación	Capacidad instalada	Caudal tratado
		(m ³ /s)	(m ³ /s)		(m ³ /s)	(m ³ /s)
1 Aguascalientes	93	2.97	2.46	97	3.08	2.90
2 Baja California	25	5.63	4.06	26	5.64	3.96
3 Baja California Sur	16	1.11	0.78	16	1.11	0.85
4 Campeche	9	0.10	0.04	10	0.13	0.05
5 Chiapas	9	1.11	0.85	11	1.10	0.96
6 Chihuahua	73	5.21	3.95	100	7.75	6.09
7 Coahuila	7	3.16	2.44	11	3.15	2.56
8 Colima	41	0.63	0.37	42	0.66	0.376
9 Distrito Federal	30	6.81	3.79	30	6.54	3.53
10 Durango	114	3.31	2.43	123	3.32	2.44
11 Guanajuato	20	3.96	2.88	29	4.53	3.40
12 Guerrero	26	2.89	1.66	33	3.21	1.80
13 Hidalgo	7	0.05	0.05	8	0.06	0.05
14 Jalisco	83	3.08	2.72	94	3.40	3.25
15 México	67	6.88	4.45	76	7.10	4.59
16 Michoacán	20	1.74	1.05	19	1.47	0.90
17 Morelos	24	1.32	1.08	24	1.32	1.08
18 Nayarit	56	1.83	1.47	58	1.90	1.17
19 Nuevo León	57	12.79	9.75	57	13.06	11.12
20 Oaxaca	50	0.84	0.64	54	0.87	0.64
21 Puebla	29	2.84	2.18	41	2.97	2.28
22 Querétaro	51	0.95	0.66	60	0.97	0.75
23 Quintana Roo	20	1.88	1.35	25	2.05	1.61
24 San Luis Potosí	9	0.81	0.56	10	1.86	1.26
25 Sinaloa	74	3.36	2.79	82	4.44	3.58
26 Sonora	65	3.72	2.58	65	3.72	2.58
27 Tabasco	53	1.16	0.87	59	1.34	1.13
28 Tamaulipas	16	2.62	2.64	23	3.39	3.40
29 Tlaxcala	35	1.09	0.79	33	0.69	0.49
30 Veracruz	90	4.44	2.80	86	4.55	2.60
31 Yucatán	12	0.15	0.14	12	0.15	0.14
32 Zacatecas	19	0.27	0.26	19	0.274	0.252
Total Nacional	1 300	88.72	64.54	1433	95.77	71.78

Fuente: Subdirección General de Infraestructura Hidráulica Urbana. CONAGUA.

Para el caso de las aguas residuales industriales, en el año 2005 se trataron 26.8 m³/s de aguas residuales, en 1821 plantas como se puede apreciar en la tabla 6.

Tabla 6. Plantas de tratamiento de aguas residuales industriales en operación por Entidad Federativa, para los años 2004 y 2005.

Estado	2004			2005		
	No. total de plantas en operación	Capacidad instalada (m ³ /s)	Caudal tratado (m ³ /s)	No. total de plantas en operación	Capacidad instalada (m ³ /s)	Caudal tratado (m ³ /s)
Aguascalientes	22	0.20	0.09	22	0.20	0.09
Baja California	179	0.40	0.39	179	0.40	0.39
Baja California Sur	7	0.01	0.01	7	0.01	0.01
Campeche	27	0.06	0.04	33	0.08	0.06
Coahuila	72	0.93	0.62	62	0.85	0.58
Colima	10	0.47	0.31	10	0.47	0.31
Chiapas	11	0.69	0.69	11	0.69	0.69
Chihuahua	21	0.66	0.29	21	0.66	0.29
Distrito Federal	3	0.03	0.03	15	0.04	0.04
Durango	34	0.74	0.38	33	0.71	0.38
Guanajuato	56	0.54	0.24	56	0.54	0.24
Guerrero	7	0.05	0.04	7	0.05	0.04
Hidalgo	41	1.62	0.95	34	1.64	0.97
Jalisco	54	0.38	0.38	54	0.38	0.38
México	225	2.78	2.03	246	3.48	2.39
Michoacán	34	2.18	1.07	34	2.18	1.07
Morelos	70	2.32	2.21	68	2.26	2.16
Nayarit	4	0.16	0.16	4	0.16	0.16
Nuevo León	83	4.13	3.00	83	4.13	3.00
Oaxaca	13	1.08	0.94	13	1.08	0.94
Puebla	99	0.75	0.56	98	0.75	0.43
Querétaro	131	1.09	0.52	131	1.09	0.52
Quintana Roo	2	0.01	0.01	2	0.01	0.01
San Luis Potosí	61	0.92	0.76	69	0.90	0.72
Sinaloa	71	0.61	0.50	71	2.93	0.50
Sonora	18	0.30	0.10	18	0.30	0.10
Tabasco	60	0.43	0.38	60	0.43	0.38
Tamaulipas	45	1.71	1.27	44	1.68	0.85
Tlaxcala	105	0.33	0.36	105	0.33	0.36
Veracruz	156	11.85	8.91	161	11.51	8.63
Yucatán	62	0.14	0.10	62	0.14	0.10
Zacatecas	8	0.16	0.05	8	0.16	0.05
Total Nacional	1 791	37.72	27.39	1 821	40.22	26.82

Fuente: Subdirección General de Infraestructura Hidráulica Urbana. CONAGUA.

En resumen, el volumen de descargas generadas por el uso industrial es de aproximadamente 250 m³/s, mientras que el caudal tratado y que cumple con la normatividad ecológica es de aproximadamente 27 m³/s, lo que representa alrededor del 11% del volumen generado (CONAGUA, 2005). El problema ambiental es realmente serio, si se tiene en cuenta que las aguas de tipo industrial presentan un impacto más severo sobre los ecosistemas debido a la presencia de compuestos orgánicos persistentes.

1.6 PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

1.6.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Las características de las aguas residuales industriales dependen principalmente del tipo de industria, del uso final en la misma, igualmente del proceso productivo instalado, por tal motivo dos industrias con productos similares suelen presentar aguas residuales con niveles de contaminantes diferentes. Los compuestos orgánicos e inorgánicos se encuentran en aguas residuales procedentes de instalaciones industriales diversas. A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química. Muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo. El control de la contaminación del agua producida por las actividades industriales comenzó con la aprobación por el Congreso de los Estados Unidos de la enmienda de 1972 a la “Federal Water Pollution Control Act”, que estableció un sistema nacional de descarga y eliminación de contaminantes. Las enmiendas de 1977 y 1987, conocidas como “Clean Water Act” y “Water Quality Act”, completan la regulación legal norteamericana (Rodríguez et al., 2006).

Estos contaminantes proceden de industrias muy variadas y por su naturaleza, concentración o caudal del efluente, hacen que esas aguas residuales demanden un tratamiento antes de su vertido o reutilización. La Tabla 7 muestra la clasificación (no exhaustiva), por actividad industrial, de los principales compuestos contaminantes en agua junto con el porcentaje de participación en las emisiones directas en la Unión Europea. Se han omitido porcentajes inferiores al 10% (Rodríguez et al., 2006).

Tabla 7. Clasificación de las industrias según el tipo de contaminante generado.

Contaminante	Tipo de Industria.
Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX)	Industria Química Orgánica de base (56%) Industrias del petróleo y del gas (17%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)
Cloroalcanos	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (100%)
Orgánicos halogenados (AOX)	Instalaciones para la producción de pasta de papel (86%)
Compuestos organoestánicos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (86%) Industria Química Orgánica de base (11%)
1,2,-Dicloroetano (DCE)	Productos químicos orgánicos de base (63%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (36%)
Diclorometano (DCM)	Productos químicos orgánicos de base (48%) Industria farmacéutica (30%)
Bromuro de difeniléter	Instalaciones para pretratamiento de fibras o textiles (100%)

Tabla 7. Clasificación de las industrias según el tipo de contaminante generado (continuación).

Dioxinas y furanos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (41%) Instalaciones de combustión (19%) Productos químicos orgánicos de base (17%) Instalaciones para eliminación de residuos peligrosos (15%)
Fenoles	Productos químicos orgánicos de base (47%) Refinerías de petróleo y de gas (23%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)
Hexaclorobenceno (HCB) Hexaclorobutadieno (HCBD) Hexaclorciclohexano (HCH)	Productos químicos orgánicos de base (~90%)
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)	Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (33%) Refinerías de petróleo y de gas (27%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (21%) Productos químicos orgánicos de base (13%)
Hidrofluorocarburos (HFC)	Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (48%) Productos químicos orgánicos de base (41%)
Pentaclorofenol (PCP)	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (100%)
Perfluorocarburos (PFC)	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (82%)
Tetracloroetileno (PER)	Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (43%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (26%) Productos químicos orgánicos de base (12%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (12%)
Tetraclorometano (TCM)	Productos químicos orgánicos de base (93%)
Triclorobencenos (TCB)	Productos químicos orgánicos de base (56%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (44%)
1,1,1-Tricloroetano (TCE)	Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (100%)
Tricloroetileno (TRI)	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (32%) Productos químicos orgánicos de base (31%) Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (24%) Productos químicos orgánicos de base (43%)
Triclorometano (Cloroformo)	Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (40%) Industria farmacéutica (15%)

Fuente: The European Pollutant Emission Register (S/A).

La aplicación de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración del contaminante y del caudal de efluente. Determinadas técnicas, como la incineración y algunos tratamientos de oxidación, son utilizables sólo cuando la concentración de compuestos

orgánicos es elevada, mientras que otras, como la adsorción y los procesos de oxidación avanzada, son útiles en efluentes con baja concentración de contaminante (Andreozzi, 1999).

1.7 TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

A la hora de revisar los tratamientos unitarios más convencionales no resulta fácil establecer una clasificación universal. Una de las formas más utilizadas es en función de los contaminantes presentes en el agua residual, o también en función del tratamiento ejercido (químico, físico o biológico).

1.7.1 TRATAMIENTO DE MATERIA EN SUSPENSIÓN

La materia en suspensión puede ser de muy diversa índole, desde partículas de varios centímetros y muy densas (normalmente inorgánicas), hasta suspensiones coloidales muy estables y con tamaños de partícula de hasta unos pocos nanómetros (normalmente de naturaleza orgánica). También la concentración de los mismos, tanto en el agua a tratar como en el agua una vez tratada, juega un papel fundamental a la hora de la elección del tratamiento más conveniente (Rodríguez et al., 2006).

Las operaciones para eliminar este tipo de contaminación de aguas suelen ser las primeras en efectuarse, dado que la presencia de partículas en suspensión puede ser indeseable en muchos otros procesos de tratamiento. La eliminación de materia en suspensión se suele hacer mediante operaciones mecánicas. Sin embargo, en muchos casos, y para favorecer esa separación, se utilizan aditivos químicos, denominándose en este caso tratamientos químico-físicos. Las principales operaciones se resumen a continuación. Debe observarse que cada una se puede aplicar dependiendo de las características de las partículas presentes (Rodríguez et al., 2006).

- Desbaste.
- Sedimentación.
- Filtración.
- Flotación.
- Coagulación y Floculación.

1.7.2 TRATAMIENTO DE MATERIA DISUELTA

Al igual que en el caso de la materia en suspensión, la materia disuelta puede tener características y concentraciones muy diversas: desde grandes cantidades de sales inorgánicas disueltas (salmueras), orgánicas (materia orgánica biodegradable en industria de alimentación) hasta cantidades extremadamente pequeñas de inorgánicos (metales pesados) y orgánicos (pesticidas) pero de eliminación obligatoria, dado su carácter peligroso. Algunos de estos tratamientos están siendo desplazados por otros más avanzados y emergentes, como son los procesos de oxidación avanzada y las operaciones con membrana, especialmente en el caso de las aguas industriales. Los procesos más representativos se mencionan a continuación: (Rodríguez et al., 2006).

- ✓ Precipitación.
- ✓ Separación con membranas selectivas.
- ✓ Intercambio iónico.

- ✓ Adsorción.
- ✓ Procesos electroquímicos.
 - Oxidación-reducción.
 - Electrocoagulación.
 - Peroxicoagulación.
 - Electrofenton.
- ✓ Procesos Fotoquímicos
 - Homogéneos.
 - Heterogéneos.

1.7.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO BIOLÓGICOS.

Los procesos biológicos constituyen una serie de importantes procesos de tratamiento que tienen en común la utilización de microorganismos para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables del agua, aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes. La aplicación tradicional consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal, así como la eliminación de compuestos que contienen elementos nutrientes (N y P). Es uno de los tratamientos más habituales, no sólo en el caso de aguas residuales urbanas, sino en buena parte de las aguas industriales con contenidos de materia orgánica biodegradable (Rodríguez et al., 2006).

En la mayor parte de los casos, la materia orgánica constituye la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos para su crecimiento. Además, también es necesaria la presencia de nutrientes, que contengan los elementos esenciales para el crecimiento, especialmente los compuestos que contengan N y P, y por último, en el caso de sistema aerobio, la presencia de oxígeno disuelto en el agua. El contenido de materia orgánica y el tipo de contaminante presente, serán claves a la hora de elegir el proceso biológico más conveniente. En el metabolismo bacteriano juega un papel fundamental el elemento aceptor de electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica. Este aspecto, además, tiene una importante incidencia en las posibilidades de aplicación al tratamiento de aguas. Atendiendo a cual es dicho aceptor de electrones distinguimos tres casos (Rodríguez et al., 2006):

- Sistemas aerobios: La presencia de O_2 hace que este elemento sea el aceptor de electrones, por lo que se obtienen rendimientos energéticos elevados, provocando una importante generación de lodos, debido al alto crecimiento de las bacterias aerobias. Su aplicación en aguas residuales puede estar muy condicionada por la baja solubilidad del oxígeno en el agua.
- Sistemas anaerobios: En este caso, el aceptor de electrones puede ser el CO_2 o parte de la propia materia orgánica, obteniéndose como producto de esta reducción el carbono en su estado más reducido, CH_4 . La utilización de este sistema, tendría, como ya se explicará, como ventaja importante, la obtención de un gas combustible. Los procesos anaerobios resultan útiles cuando se presentan cargas elevadas de materia orgánica
- Sistemas anóxicos: Se denominan así los sistemas en los que la ausencia de O_2 y la presencia de NO_3^- hacen que este último elemento sea el aceptor de electrones, transformándose, entre otros, en N_2 , elemento completamente inerte. Por tanto es posible, en ciertas condiciones, conseguir una eliminación biológica de nitratos (desnitrificación)

1.7.3.1 PROCESOS BIOLÓGICOS AEROBIOS. LODOS ACTIVADOS.

Consiste en poner en contacto en un medio aerobio, normalmente en estanque aireado, el agua residual con flóculos biológicos previamente formados, en los que se adsorbe la materia orgánica y donde es degradada por las bacterias presentes. Junto con el proceso de degradación, y para separar los flóculos del agua, se ha de llevar a cabo una sedimentación desde donde se realizará una recirculación de parte de los lodos, para mantener una elevada concentración de microorganismos en el interior de reactor, además de una purga equivalente a la cantidad de microorganismos sintetizada en el proceso (Rodríguez et al., 2006).

Dentro de los parámetros básicos de funcionamiento, un muy importante es el de la aireación. La solubilidad del oxígeno en el agua es pequeña (en torno a 8-9 mg O₂/L, dependiendo de presión y temperatura) por lo que será necesario asegurar el suministro a los microorganismos utilizando aireadores superficiales capaces de suministrar 1 kg O₂/kW·h, o bien difusores. El valor mínimo de operación aconsejable de concentración de oxígeno disuelto es de 2 mg/L. El consumo eléctrico en esta operación será importante dentro de los costes de operación del proceso (Rodríguez et al., 2006).

Otro parámetro clave en el proceso se refiere al parámetro A/M, algunas veces denominada I, intensidad de carga. Se refiere a la relación entre la carga orgánica alimentada y la cantidad de microorganismos disponibles en el sistema, con unidades [kgDBO₅ (o DQO) / kgSSV·día]. Es un parámetro de diseño fundamental, teniendo un valor óptimo entre 0.3-0.6 para las condiciones más convencionales de funcionamiento. Además tiene una influencia determinante en la buena sedimentación posterior. La denominada “edad celular” también es un parámetro importante. Se refiere al tiempo medio que permanecen los lodos biológicos en el interior del sistema. Este parámetro suele tener un valor de 5-8 días en condiciones convencionales de operación. El esquema simplificado del proceso se muestra a continuación:

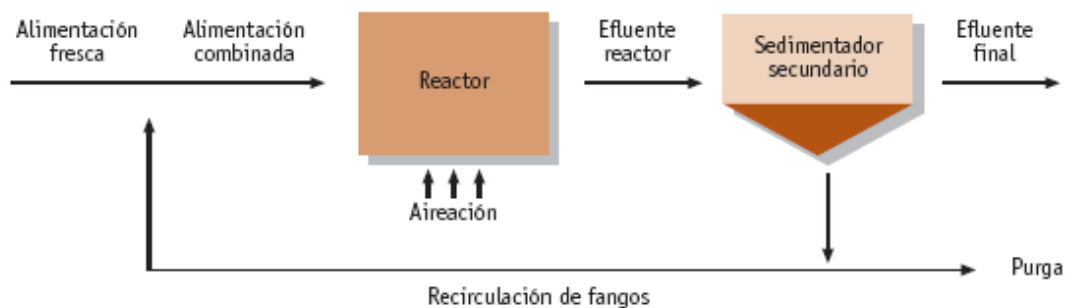


Figura 4. Proceso general de lodos activados.

1.7.3.2 PROCESOS BIOLÓGICOS ANAEROBIOS

El tratamiento anaerobio es un proceso biológico ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales, cuando estas presentan una elevada carga orgánica. El proceso anaerobio, se presenta como una buena alternativa frente al que sería un costoso tratamiento aerobio, debido al suministro elevado de oxígeno para mantener en condiciones aerobias el reactor o debido a las dificultades asociadas a la velocidad de consumo de oxígeno y a las limitaciones difusionales. El tratamiento anaerobio se caracteriza por la producción del denominado “biogás”, formado fundamentalmente por metano (60- 80%) y dióxido de carbono (40-20%) y

susceptible de ser utilizado como combustible para la generación de energía térmica y/o eléctrica. Además, solo una pequeña parte de la DQO tratada (5-10%) se utiliza para formar nuevas bacterias, frente al 50-70% de un proceso aerobio. Sin embargo, la lentitud del proceso anaerobio obliga a trabajar con altos tiempos de residencia, por lo que es necesario diseñar reactores o digestores con una alta concentración de microorganismos. Realmente, es un complejo proceso en el que intervienen varios grupos de bacterias, tanto anaerobias estrictas como facultativas, en el que, a través de una serie de etapas y en ausencia de oxígeno, se conduce fundamentalmente a la formación de metano y dióxido de carbono. Cada etapa del proceso, es realizada por grupos distintos de bacterias, que han de operar en perfecto equilibrio (Rodríguez et al., 2006).

1. **Hidrólisis:** La hidrólisis es la ruptura de moléculas grandes, solubles e insolubles, en moléculas de menor tamaño que pueden ser transportadas dentro de las células y metabolizadas. En este proceso no se produce metano, y en la mayor parte de los casos supone una etapa que se desarrolla lentamente.
2. **Formación de ácidos (acidogénesis) y acetato (acetogénesis):** Los productos finales de la hidrólisis son transformados en ácidos orgánicos de cadena corta, otros compuestos de bajo peso molecular, hidrógeno y dióxido de carbono. Estas bacterias son altamente resistentes a variaciones en las condiciones ambientales. Por ejemplo, aunque el pH óptimo para el desarrollo de su actividad metabólica es 5-6, los procesos anaerobios generalmente son conducidos a pH 7, y aún en estas condiciones su actividad metabólica no decae.
3. **Metanogénesis:** La formación de metano, siendo este el último producto de la digestión anaerobia, ocurre por dos grandes rutas: La primera de ellas, es la formación de metano y dióxido de carbono a partir del principal producto de la fermentación, el ácido acético. Las bacterias que consumen el ácido acético se denominan bacterias acetoclastas. Algunas bacterias metanogénicas son también capaces de usar el hidrógeno para reducir el dióxido de carbono a metano (metanogénicas hidrogenoclastas). La metanogénesis es la etapa crítica en el proceso de degradación, por las características de las bacterias que la llevan a cabo, y por ser la más lenta de todo el proceso. En buena medida, la digestión anaerobia se ha de llevar a cabo en las condiciones óptimas para el buen funcionamiento de estas bacterias metanogénicas.

Entre las ventajas más significativas del tratamiento anaerobio frente al aerobio cabe destacar la alta eficacia de los sistemas, incluso en aguas residuales de alta carga, el bajo consumo de energía, pequeña producción de lodos y por tanto, requerimiento mínimo de nutrientes, así como su eficacia ante alteraciones importantes de carga y posibilidad de grandes periodos de inactividad sin alteración importante en la población bacteriana. Sin embargo, como desventajas caben destacar: la baja efectividad en la eliminación de nutrientes y patógenos, generación de malos olores y la necesidad de un postratamiento generalmente aerobio para alcanzar los niveles de depuración demandados, así como los generalmente largos periodos de estabilización del proceso (arranque). Igualmente, los sistemas anaerobios presentan problemas operativos cuando se presentan cargas significativas de compuestos biorecalcitrantes (Rodríguez et al., 2006).

1.7.4 TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS.

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado. La rápida expansión, a partir de 1960, de la utilización de membranas en procesos de separación a escala industrial ha sido propiciada por dos hechos: la fabricación de membranas con capacidad para proporcionar elevados flujos de permeado y la fabricación de dispositivos compactos, baratos y fácilmente intercambiables donde disponer grandes superficies de

membrana. Se presenta a continuación de manera no extensa una serie de ventajas-desventajas de los procesos por membranas (Rodríguez et al., 2006).

1. Permiten la separación de contaminantes que se encuentran disueltos o dispersos en forma coloidal.
2. Eliminan contaminantes que se encuentran en baja concentración.
3. Las operaciones se llevan a cabo a temperatura ambiente.
4. Procesos sencillos y diseños compactos que ocupan poco espacio.
5. Pueden combinarse con otros tratamientos.
6. No eliminan realmente el contaminante, únicamente lo concentran en otra fase.
7. Pueden darse el caso de incompatibilidades entre el contaminante y la membrana.
8. Problemas de ensuciamiento de la membrana: necesidad de otras sustancias para llevar a cabo la limpieza, ajustes de pH, ciclos de parada para limpieza del equipo.
9. Ruido generado por los equipos necesarios para conseguir altas presiones.

1.7.5 OTROS TIPOS DE TRATAMIENTO.

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc., Domenech et al., 2002, López et al., 1999).

Los procesos de tratamiento de efluentes complejos han sido orientados principalmente a la combinación de sistemas, debido a la poca efectividad mostrada por los procesos biológicos. Por lo tanto, surgen como alternativa los procesos fisicoquímicos (pretratamiento o post-tratamiento), los cuales suelen incluir floculación y precipitación (Amokrane et al., 1997; Tatsi et al., 2003), adsorción con carbón activado (Copa et al., 1986), filtración con membranas (Ushkoshi et al., 2002), y oxidación química (Ince, 1998; Qureshi et al., 2002; Lopez et al., 2004). Algunos de los tratamientos antes mencionados se caracterizan por los altos costos operativos y por transportar al contaminante de un medio a otro, generalmente concentrándolos y por lo tanto aumentando el potencial contaminante.

1.8 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO_s).

En la actualidad, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de los PAOs pueden aplicarse a la remediación y descontaminación de aguas residuales biorecalcitrantes, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos, combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelo (Domenech et al., 2002).

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze et al., (1987) quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO•). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (lámparas UV y la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. En la Tabla 8 podemos observar el poder relativo de oxidación de diferentes especies oxidantes entre otros el radical hidroxilo en comparación con el cloro (Brillas et al., 2000, Parra et al., 2001; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005).

Tabla 8. Poder de oxidación relativo al cloro.

ESPECIE	PODER RELATIVO DE OXIDACIÓN
Flúor	2,23
Radical hidroxilo ·OH	2,06
Oxígeno atómico	1,78
Ozono	1,52
Peróxido de hidrógeno	1,31
Radical perhidroxilo ·OOH	1,25
Cloro	1,00

Fuente: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, SOLARSAFEWATER (Doménech et al., 2002)

Las PAOs son especialmente útiles como pretratamiento de contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores. La explicación de la eficiencia de estas técnicas, esta asociada a una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, HO•. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O₃. La Tabla 8, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el HO• es el oxidante más enérgico. En la Tabla 9 se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono. De todos modos, debemos destacar que, para ser eficientes, los PAOs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario (Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

Tabla 9. Constantes de velocidad (k en [l/mol-s]) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.

Compuesto	HO•	O ₃
Alquenos clorados	10^9 - 10^{11}	10^{-1} - 10^3
Fenoles	10^9 - 10^{10}	10^3
Aromáticos	10^8 - 10^{10}	1 - 10^2
Cetonas	10^9 - 10^{10}	1
Alcoholes	10^8 - 10^9	10^{-2} -1
Alcanos	10^6 - 10^9	10^{-2}

Fuente: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, SOLARSAFEWATER (Doménech et al., 2002)

Los PAOs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de

ozonización en medio alcalino, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/Fenton y UV/TiO₂ se encuentran total o parcialmente comercializadas. La presencia de contaminantes refractarios justifica el uso de los procesos avanzados de oxidación que facilitan la degradación (biocompatibilización) y permiten el uso posterior de sistemas biológicos para el abatimiento de los compuestos intermedios generados (Brillas et al., 2000, Parra et al., 2001; Blanco et al., 2000; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Cañizares et al., 2004; Casado et al., 2005).

1.8.1 VENTAJAS DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PAOS

Entre las ventajas de los Procesos Avanzados de oxidación podemos mencionar (Brillas et al., 2000, Parra et al., 2001; Blanco et al., 2000; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Cañizares et al., 2004; Casado et al., 2005):

1. No cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
2. Generalmente se consigue la mineralización total o parcial del contaminante.
3. Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
4. Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
5. Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
6. Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
7. Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
8. En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
9. Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como los procesos biológicos.
10. Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

1.9 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN NO FOTOQUÍMICOS

1.9.1 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

Los tratamientos de tipo electroquímico son otra alternativa que actualmente presenta una considerable atención, ya que los compuestos tóxicos pueden ser oxidados por medio de una reacción electroquímica con características muy deseables: simplicidad y robustez en su estructura y operación. Una de las características de los sistemas electroquímicos, es la capacidad de inducir reacciones por radicales libres. Se ha podido comprobar que mediante un tratamiento electroquímico de oxidación parcial puede desaparecer el carácter tóxico en un efluente, por eliminación total (selectiva) de las trazas que provocan este problema o por la transformación de la estructura causante de la toxicidad en el efluente. Por otro lado,

compuestos no biodegradables pueden pasar a ser biodegradables con oxidaciones parciales (Brillas et al., 2000, Parra et al., 2001; Cañizares et al., 2004; Casado et al., 2005; Zhou et al., 2005).

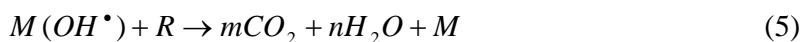
El mecanismo de reacción en sistemas electroquímicos es bastante complejo, y puede involucrar al menos dos rutas: una directa (combustión electroquímica fría) y una indirecta (oxidación química). Los radicales HO•, pueden ser formados por la descomposición del agua sobre el electrodo (reacción 1) o por oxidación de las especies OH⁻ (reacción 2), (Zhou et al., 2005).



Según el tipo de electrodo utilizado (activo-inactivo), se puede llevar a cabo una adsorción química (reacción 3) o física de la especie respectivamente (reacción 4). En todos los casos M representa el electrodo de trabajo:



En presencia de compuestos orgánicos oxidables se ha reportado (Cañizares et al., 1999; B. E. Conway et al., 2001), que las especies fisisorbidas pueden causar una degradación completa hasta dióxido de carbono y agua (reacción 5).



Además de las reacciones anteriores, la oxidación del fenol u otro compuesto orgánico puede ser realizada por la generación de H₂O₂ a partir de la reducción catódica del O₂. Junto a las rutas de reacción mencionadas anteriormente, la descomposición del fenol por ejemplo, puede conducir a la generación de productos de polimerización vía radicales fenoxi los cuales se forman a partir del ataque electrofílico de los radicales HO• sobre la molécula de fenol. La formación de los polímeros puede generar una capa pasivante sobre el electrodo (Cañizares et al., 2002; Casado et al., 2005; Zhou et al., 2005).

Estos tratamientos pueden ser una alternativa efectiva desde el punto de vista técnico y económico en el tratamiento de compuestos orgánicos. La efectividad del tratamiento electroquímico depende de la naturaleza de los ánodos utilizados en el proceso. La gran diferencia en la efectividad y desempeño de los diferentes ánodos, para el tratamiento de aguas residuales de tipo industrial, demuestra la complejidad en los mecanismos involucrados en las reacciones electroquímicas. Se reporta en la literatura por ejemplo, que la oxidación electroquímica del fenol puede generar productos como ácido maléico, ácido oxálico en ánodos de platino (Zucheng et al., 2001); sin embargo, una oxidación completa puede ser alcanzada con electrodos de PbO₂ (Pellegrini et al., 2001), por lo tanto el camino seguido para la degradación permanece sujeto a investigación.

1.9.2 PROCESOS DE TRATAMIENTO CON OZONO (O₃)

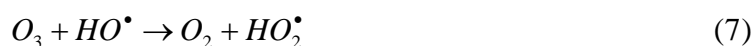
El ozono es un poderoso oxidante y eficiente bactericida, aplicado exitosamente desde hace mucho tiempo como desinfectante de agua potable. Su uso ha permitido un notable mejoramiento del gusto, color, características de filtración y biodegradabilidad de las mismas. Se ha empleado con éxito en la decoloración de caolín y de pulpa de celulosa y, en general, como tratamiento de efluentes acuosos extremadamente contaminados. El ozono se transforma sólo en O₂ y H₂O, y el método no es tan tóxico como otros tratamientos convencionales que

usan Cl₂ o ácido crómico (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

La principal desventaja del proceso, como de todos los que implican la utilización de ozono, es el coste de su generación mediante descarga eléctrica y los problemas asociados a las limitaciones de transferencia de masa. La energía que se requiere para la síntesis de ozono a partir de aire oscila entre 22 y 33 kWh/kg O₃, mientras que a partir de oxígeno se reduce a 12-18 kWh/kg O₃ al que hay que sumar el costo del oxígeno. Una desventaja inherente al medio es que los aniones carbonato y bicarbonato, abundantes en muchas aguas residuales y naturales, son agentes neutralizantes de radicales que reaccionan con los hidroxilos del medio para formar radicales carbonato o bicarbonato que no intervienen en reacciones de mineralización de materia orgánica. Una elevada alcalinidad del agua es un motivo para optar por técnicas menos sensibles a la neutralización de radicales (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

1.9.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO CON OZONO (O₃)-H₂O₂

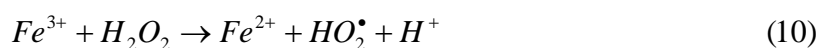
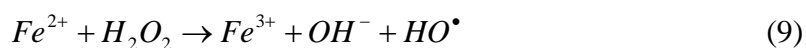
El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Sin embargo, como existe una gran dosis de empirismo en el uso de mezclas oxidantes, es difícil prever el rendimiento, que debe determinarse en ensayos de laboratorio. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es sin duda la más usada. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales HO• con los compuestos orgánicos. Se muestra a continuación las principales reacciones asociadas al sistema ozono-peróxido (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).



El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos clorados como tricloroetileno, tetracloroetileno, etc. Por lo tanto, es excelente para el postratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro o dióxido de cloro. Uno de los principales campos de aplicación es la degradación de plaguicidas presentes en aguas. También se ha usado en la decoloración de compuestos de aguas residuales de la industria papelera y otros procesos industriales (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

1.9.4 PROCESOS DE TRATAMIENTO FENTON

Los ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos, Fenton (1894). Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba HO• por la reacción (9). Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe²⁺ (una reacción improductiva, reacción 11) y el ataque a la materia orgánica (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005).



Las ventajas del método son varias: el Fe (II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de Fe (II) y H₂O₂, es decir, se necesita una alta concentración de hierro. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que el exceso de Fe (II) puede actuar como agente secuestrante de HO[•], como se observa en las reacciones 11 y 12 (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005).

La velocidad de generación de radicales está determinada (como se puede notar a partir de las ecuaciones 9-12) por la reacción del Fe(II) con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. Típicamente, las relaciones Fe:H₂O₂ están en el rango 1:10 ya que para cargas de catalizador menores, la velocidad de reacción es muy baja. Otra incidencia relacionada con el sistema Fenton es la posibilidad de que los productos de reacción (ácidos orgánicos) secuestren el hierro sacándolo del ciclo catalítico. El rango de aplicabilidad de la técnica está limitado también por el pH del medio. El pH óptimo se sitúa en el intervalo 3-4 y la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, bajo las cuales el hierro descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales. Algunos desarrollos actuales investigan la posibilidad de extender el rango de pH (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005); pero no existen aplicaciones comerciales en medio básico. A pH < 3, la reducción de la eficacia es menor, pero afecta considerablemente a la economía del proceso y, en el caso de corrientes concentradas, puede forzar a controlar el pH de forma permanente con el consiguiente coste de reactivos, puesto que el medio tiende a acidificarse con el transcurso de la reacción. El reactivo de Fenton es eficaz esencialmente como pretratamiento cuando la carga orgánica del agua es superior a 500 mg/l de demanda química de oxígeno (DQO). (en corrientes más diluidas, la selectividad disminuye.) En el efluente pretratado, los compuestos orgánicos se transforman en fragmentos ácidos particularmente adecuados para un biotratamiento (postratamiento del efluente) (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005).

1.9.5 PROCESOS SONOQUÍMICOS

Recientemente se ha descrito el uso del ultrasonido como fuente de energía para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. El ultrasonido genera burbujas de cavitación que crecen durante los ciclos de compresión-descompresión hasta alcanzar un tamaño crítico desde el cual implotan transformando la energía en calor. En el interior de las burbujas de cavitación, las condiciones de temperatura y presión pueden alcanzar los 5000°C y 1000 bar, condiciones en las cuales incluso las moléculas de agua se decomponen homolíticamente generando radicales HO[•] y H[•] (Domenech et al., 2002).

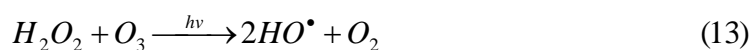
Los radicales formados pueden recombinarse de la misma forma o reaccionar con sustancias presentes en el medio de reacción originando su degradación en el caso de tratarse de moléculas orgánicas complejas. La eficacia del ultrasonido es mayor cuanto más elevada sea su frecuencia. En cualquier caso, los radicales pueden escapar de las burbujas de cavitación difundiéndose hacia

el seno de la fase y favoreciendo la extensión de la oxidación. Obviamente, la generación de radicales se facilita si en el medio existen moléculas que se rompan con facilidad tales como ozono o peróxido de hidrógeno, que por otro lado son los precursores habituales de radicales hidroxilo en los procesos avanzados de oxidación. Sin embargo, la generación de ultrasonidos es costosa y el método está aún en sus primeas fases de desarrollo lejos de una posible aplicación comercial (Legrini et al., 1993; Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003, Xian-wen et al., 2005).

1.10 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN FOTOQUÍMICOS

1.10.1 PROCESOS DE TRATAMIENTO CON OZONO (O₃)-UV

La combinación de ozono-UV (254nm), puede mejorar la producción de radicales HO•, sistema que posee un coeficiente de extinción de 3300 (L/mol×cm) mucho más alto que el sistema H₂O₂-UV (18.6 L/mol×cm). Un efluente con ozono disuelto expuesto a la longitud de onda específica, conduce a la disociación de la molécula original en dos radicales hidroxilo y oxígeno, de no producir la interacción de los radicales con los compuestos orgánicos específicos ocurrirá una recombinación de los mismos, reduciendo la eficiencia del proceso (Legrini et al., 1993; Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

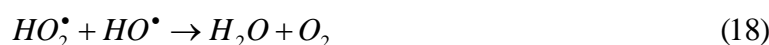
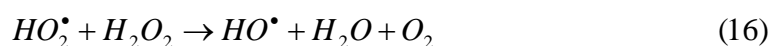


El uso de ozono, implica siempre altos costos de capital y equipo adicional para la destrucción del ozono remanente, problemas de seguridad y salud, y limitaciones de transferencia de masa por la baja solubilidad del O₃ en agua, así como el peligro del escape a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles, causado por el burbujeo del reactivo (Legrini et al., 1993; Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

1.10.2 PROCESOS DE TRATAMIENTO H₂O₂-UV

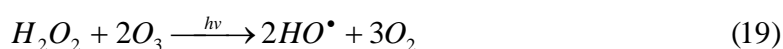
El uso de radiación en los sistemas UV/peróxido ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar sin mayores problemas. Como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. Se trata de una fuente efectiva de HO•, produciendo 2 radicales HO• por cada mol de H₂O₂ que reacciona. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, dada la baja sección eficaz de absorción de H₂O₂ a 254 nm, se necesitan altas concentraciones del oxidante. El método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados, que no son atacados por HO•, y tiene baja eficiencia para tratar aguas de alta absorbancia a $\lambda < 300\text{nm}$ (Legrini et al., 1993; Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005).

En exceso de peróxido y altas concentraciones de HO•, tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los HO• son susceptibles de recombinarse o de reaccionar de acuerdo con el siguiente esquema:



1.10.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO CON OZONO (O₃)-H₂O₂-UV

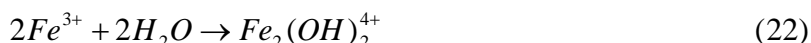
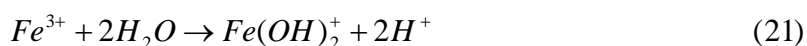
La adición de H₂O₂, al sistema O₃-UV, acelera la descomposición del ozono a radicales hidroxilo. Esta es una vía bastante aceptable para la reducción (mineralización) de los contaminantes presentes. La reacción global se resume a continuación (Legrini et al., 1993; Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005):



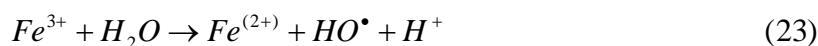
Una vez más, se considera que los radicales hidroxilo son los intermediarios más importantes en el inicio de la degradación de los compuestos orgánicos presentes. Las velocidades de reacción se encuentran en el orden de 10⁸-10¹⁰ (M/s), si se compara con las velocidades encontradas para sistemas con ozono, la adición del peróxido resulta en un aumento neto en la producción de radicales (Legrini et al., 1993).

1.10.4 PROCESOS DE TRATAMIENTO FOTO FENTON Y FERROXALATO (FEOX)

La reacción Fenton se ve muy favorecida por la irradiación con luz UV-visible, éste tipo de reacción fotoasistida se denomina reacción foto Fenton (Zepp et al., 1992). La hidrólisis del Fe (III) es un proceso bastante complejo y se ha observado que el Fe(OH)²⁺ es la especie dominante en una solución de Fe (III) recientemente preparada en un rango de pH comprendido entre 2.9-3.5. Para valores de pH<4, pueden coexistir las siguientes especies (Sarria, 2003):



Se cree, que el agente responsable de la destrucción del contaminante es el radical HO[•], formado por la disociación fotoquímica de los complejos Fe (III)-hidroxi, cuya reacción simplificada es:



La representación esquemática del proceso foto Fenton se muestra a continuación

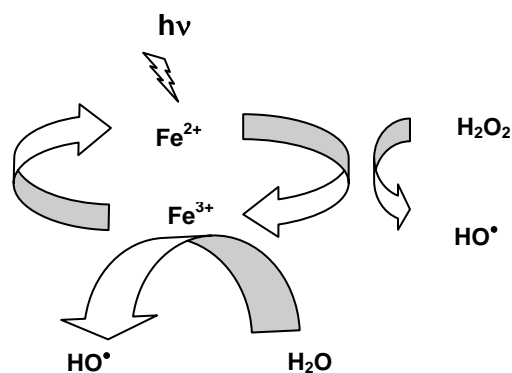


Figura 5. Representación esquemática de los procesos foto Fenton

Se ha demostrado en numerosos trabajos que los procesos foto Fenton son muy eficientes pero tiene la desventaja de que debe agregarse H₂O₂ continuamente y mantener condiciones ácidas. Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido en el tratamiento de compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas (2,4-D y 2,4,5-T), plaguicidas, herbicidas, colorantes, bifenilos policlorados y lixiviados de relleno sanitario entre otros (Domenech et al., 2002).

En el caso de tratamiento de compuestos aromáticos mediante sistemas tipo foto Fenton, el anillo es usualmente hidroxilado antes de ser roto durante el proceso oxidativo. Las sustancias típicamente encontradas son quinonas, hidroquinonas y quinhidronas con alta toxicidad, pero con una alternativa interesante como mediadores redox. Como se observa en la figura 6, cada molécula generada por el ataque de los radicales puede reducir (ciclo catalítico) los iones Fe(III) que representan el paso controlante en los procesos tipo Fenton (Kavita et al., 2004).

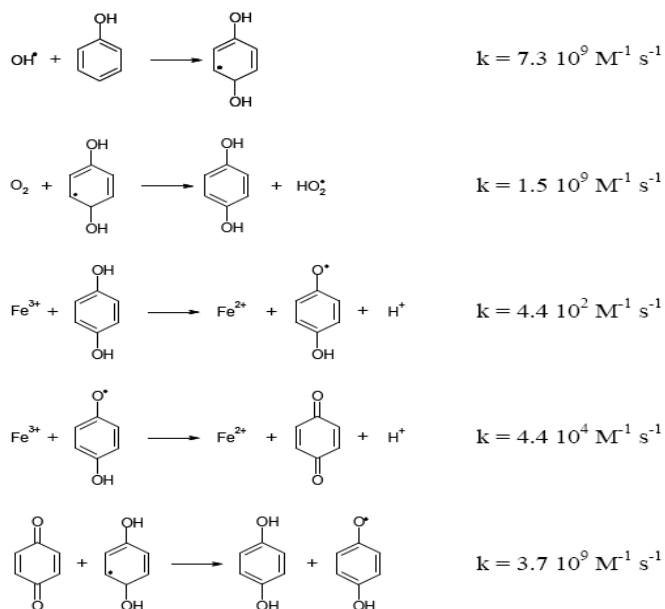


Figura 6. Representación general de la regeneración del hierro con mediadores redox en procesos foto Fenton. Fuente: (Gernjak, 2006)

1.10.5 VENTAJAS ASOCIADAS A LOS PROCESOS TIPO FOTO FENTON

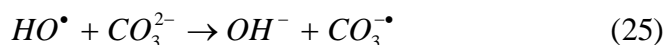
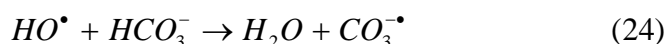
Las principales ventajas se resumen en las siguientes líneas: (Blanco et al., 2000; Parra, 2001; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Sarria, 2003).

La reacción Fenton aumenta su eficiencia por iluminación debido a varios factores:

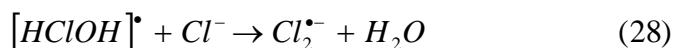
1. La fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{3+} es una fuente adicional de $HO\bullet$ (ver ecuación 23). El rendimiento cuántico de esta reacción es bajo pero aumenta a longitudes de onda menores ($\phi_{HO\bullet} = 0.017$ a 360 nm y 0.14 a 313 nm).
2. El Fe(II) foto regenerado según la ecuación 23, genera $HO\bullet$ adicionales a través de la ecuación 9 y continúa el ciclo.
3. Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.
4. Las concentraciones de Fe(II) a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
5. Si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de $HO\bullet$ por fotólisis del H_2O_2 .

1.10.6 DESVENTAJAS ASOCIADAS A LOS PROCESOS TIPO FOTO FENTON

Debido a su alto potencial de oxidación, los radicales hidroxilo pueden reaccionar con los iones inorgánicos presentes en solución. Diferentes autores han descrito el gran efecto negativo de la presencia de carbonatos y fosfatos en las reacciones Fenton, mientras que el efecto de los iones cloruro y sulfato no es tan negativo (Lipczynska-Kochany et al., 1995). Los fosfatos presentan un efecto doblemente negativo, debido a su capacidad para precipitar el hierro y a las reacciones de secuestro de radicales hidroxilo. Las reacciones de secuestro no son otra cosa que el uso de las especies oxidantes en la generación de intermedios no reactivos. Por ejemplo, el ion carbonato secuestra los radicales mediante las reacciones que se muestran a continuación resultando en la generación de radicales carbonato que son ineficientes en la degradación de materia orgánica (Von Sonntag et al., 1997).

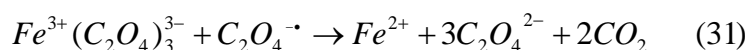
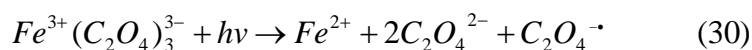


De Laat y colaboradores (2004), presentan una revisión adicional de las reacciones y equilibrios de importancia en las reacciones tipo Fenton en presencia de cantidades significativas de cloruros y sulfatos. Ambos iones son capaces de complejar los iones férricos y ferrosos dificultando las reacciones de generación de radicales, debido a la generación de radicales cloruro y sulfato como se muestra en las siguientes reacciones.

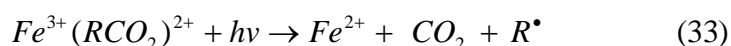


1.10.7 PROCESOS DE TRATAMIENTO MEDIADOS CON FERROXALATO

Para las reacciones Fenton, se considera por lo general, que la reacción entre Fe^{2+} y H_2O_2 se debe realizar a un pH ácido (3-4) para evitar la precipitación del hierro en forma de hidróxidos, $Fe(OH)_3$. Como alternativa a los procesos foto Fenton, el sistema tipo Ferrioxalato permite una ampliación del intervalo de operación (pH) hasta condiciones próximas a la neutralidad debido a la complejación del hierro-oxalato. Además, estos complejos presentan una fuerte absorción a longitudes de onda superiores a los 300nm. La foto-destrucción del complejo ferrioxalato causa la regeneración de la especie Fe^{2+} , la cual es crítica para catalizar la reacción Fenton (Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Kwan et al., 2003; Yoon et al., 2004; Yoon et al., 2005).



Además de los iones férricos, los iones ferrosos también pueden formar complejos: mono $[Fe^{2+}(C_2O_4)]$ y bi $[Fe^{2+}(C_2O_4)_2]^{2-}$, los cuales son igualmente dependientes de la concentración de oxalato y del pH de la solución (Kwan et al., 2003). Es importante mencionar que el hierro puede formar igualmente complejos estables con diversos carboxilatos y policarboxilatos que resultan fotoactivos según la reacción general (Safarzadeh-Amiri et al., 1996):



El radical R^{\bullet} puede reaccionar con el oxígeno y sufrir una degradación posterior, igualmente el peróxido reaccionará con el Fe(II) fotogenerado produciendo radicales HO^{\bullet} . Se cree que las especies carboxiladas y de tipo radical generadas según la reacción 33 como: $CO_2^{\bullet-}$, $O_2^{\bullet-}$ y HO_2^{\bullet} contribuyen de alguna forma a la fotodegradación del contaminante (Yoon et al., 2004; Yoon et al., 2005).

La existencia de reacciones de fotodescarboxilación ha sido demostrada en numerosos trabajos (Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Sulzberger, et al., 1999) e igualmente ha sido probado que éste tipo de reacciones juegan un papel importante en medios acuáticos (Pignatello, 1992) atribuyéndoles las bajas concentraciones de oxígeno disuelto en aguas coloreadas. Adicionalmente, se cree que esta serie de reacciones sean responsables de la formación de peróxido de hidrogeno en las nubes y en aguas superficiales (Faust et al., 1990; Faust et al., 1993).

La producción cuántica de Fe(II) varía según el ligando utilizado. El caso del complejo tipo ferrioxalato es uno de los ejemplos más estudiados, pues ha sido utilizado de manera generalizada como actinómetro. La reacción de producción cuántica de Fe(II) tiene un valor experimental en el rango de 1-1.2 en longitudes de onda entre 250-450 nm, asimismo, un aumento de la longitud de onda conduce a una reducción de la misma (Balzani et al., 1970). En la figura 7, se ilustra la producción cuántica de varios tipos de complejos a diferentes longitudes de onda. Como se puede observar, la presencia de oxalato permite reducir la etapa de inducción de la reacción Fenton. Una utilidad adicional de estos sistemas es la extensión del rango de trabajo hasta condiciones de neutralidad lo que posibilitaría su uso en sistemas reales (Cooper et al., 1971).

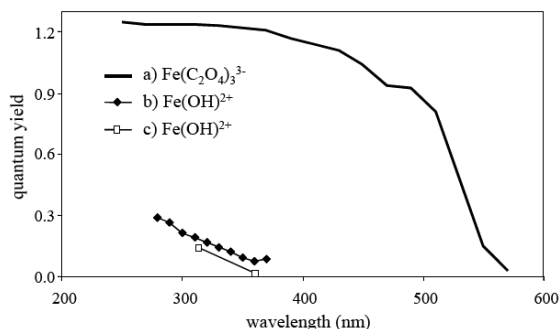


Figura 7. Producción cuántica de diversos complejos. Fuente: Cooper et al., 1971

En soluciones saturadas a pH ácido (pH=3), los radicales intermedios reaccionan con el oxígeno para formar radicales tipo superóxido e hidroperoxilo que posteriormente se descomponen a peróxido de hidrógeno (Faust et al., 1993). Zepp y colaboradores (1992), mostraron que la fotólisis de ferrioxalato en presencia de H₂O₂ generan radicales HO• que pueden oxidar a los compuestos orgánicos presentes en solución. La patente desarrollada por Safarzadeh-Amiri (1993) muestra que la irradiación con UV visible de una muestra de ferrioxalato/H₂O₂ resulta efectiva para la destrucción de compuestos orgánicos en medio acuoso.

Las aguas residuales presentan diferentes concentraciones de compuestos orgánicos expresados en (mg/L) que exhiben absorbancias por debajo de los 300nm, lo que implica que un tratamiento con UV/ H₂O₂ resultaría poco eficiente debido a la competencia por los fotones que inciden sobre la solución. En estos casos, los sistemas tipo ferrioxalato/H₂O₂ presentan una gran ventaja puesto que presentan rangos de absorción en el rango de 300-600 nm con una elevada producción cuántica. Por lo general, otros tipos de complejos de tipo: carboxi y policarboxilato con el hierro presentan rendimientos inferiores a los reportados para sistemas tipo ferrioxalato (Balzani et al., 1970). La secuencia de reacciones que ocurren durante la irradiación de complejos tipo ferrioxalato se ilustra en la figura 8.

Se debe destacar que cada contaminante responde de manera diferente a los sistemas de tratamiento, dependiendo principalmente de la cantidad de contaminante, la presencia de compuestos que reducen la eficiencia del tratamiento (agentes secuestrantes) y a las demás características del agua residual entre las que se pueden mencionar: el pH, la conductividad eléctrica y turbiedad. Por esta razón se busca la combinación de procesos que permitan aumentar la biodegradabilidad o la mineralización de los tóxicos presentes, que minimicen el tiempo requerido de tratamiento, que reduzcan los costos operativos y, especialmente, que presenten baja agresividad sobre los recursos naturales y el entorno (Parra, 2001; Sarria, 2003).

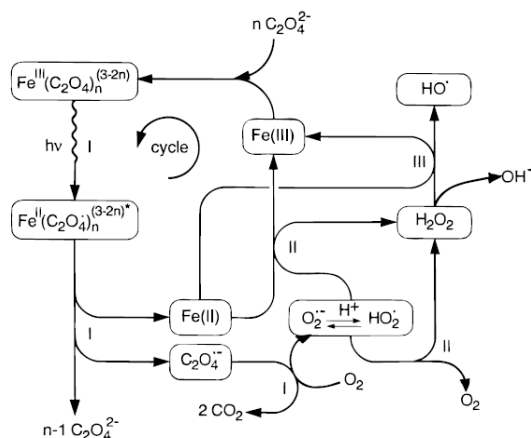


Figura 8. Representación esquemática de las principales reacciones en sistemas mediados con ferrioxalato en presencia de H₂O₂. Fuente: (Sulzberger et al., 1999).

1.11 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN FOTOASISTIDOS

1.11.1 PROCESOS FOTOCATALÍTICOS HOMOGÉNEOS – HETEROGÉNEOS

La oxidación fotocatalítica se basa en la foto-excitación de un semiconductor sólido (TiO_2 , por ejemplo) como resultado de la absorción de radiación electromagnética, en general en la zona del ultravioleta próximo. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, sino que es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo que participan a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica. El principal fotocatalizador es el dióxido de titanio, tanto en forma de rutilo como de anatasa. El dióxido de titanio puede ser activado mediante radiación ultravioleta hasta 380 nm, lo que permite su funcionamiento como fotocatalizador solar puesto que la irradiación solar comienza a longitudes de onda de unos 300 nm, lo que permite un aprovechamiento del 5% del total de la radiación solar (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

En un alto porcentaje de estudios sobre fotocatalisis se emplean lámparas como fuente de luz. Los aspectos abordados incluyen estudios específicos de la degradación de muy diversos contaminantes, la caracterización de nuevos catalizadores, incluyendo TiO_2 en sus variantes (impurificado con iones metálicos como el Pt, sensibilizado con tintas y colorantes, formas nanocristalinas, etc.) así como la investigación sobre aspectos fundamentales de la fotocatalisis (Blanco et al., 2003).

Las lámparas más empleadas son de mercurio, xenón y los denominados simuladores solares. Estas lámparas proporcionan luz en un rango de longitudes de onda por debajo de los 400 nm. Algunas proporcionan luz monocromática y otras un intervalo de longitudes de onda; en ocasiones se usan filtros a fin de obtener luz monocromática. Para eliminar la radiación infrarroja y evitar el sobrecalentamiento, se han utilizado filtros especiales o de agua. El empleo de lámparas permite la caracterización precisa del tipo e intensidad de luz que se obtiene, sea por actinometría o mediante radiómetros (Blanco et al., 2003).

1.11.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN ASISTIDOS POR RADIACIÓN SOLAR

El desarrollo de la tecnología de fotocatalisis solar se inició a finales de los años 80, partiendo de diseños y sistemas ya existentes para procesos térmicos de baja y media temperatura (fundamentalmente colectores cilindro-parabólicos y sistemas sin concentración). Básicamente las modificaciones iniciales de estos equipos existentes consistieron en cambios en el reflector solar y en el receptor dado que éste debe de ser transparente a la luz para poder introducir los fotones dentro del fluido que se quiere tratar. Debe notarse que la fotocatalisis es un proceso fotónico, a diferencia de los procesos térmicos preexistentes de aprovechamiento de la energía solar (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003). Como se puede observar en la figura 9, México se encuentra ubicado en una zona con una fuerte radiación anual media, lo que hace en un principio aceptable el uso de tecnologías de tipo fotocatalítico para el tratamiento de efluentes contaminados (residuales urbanos y residuales industriales).

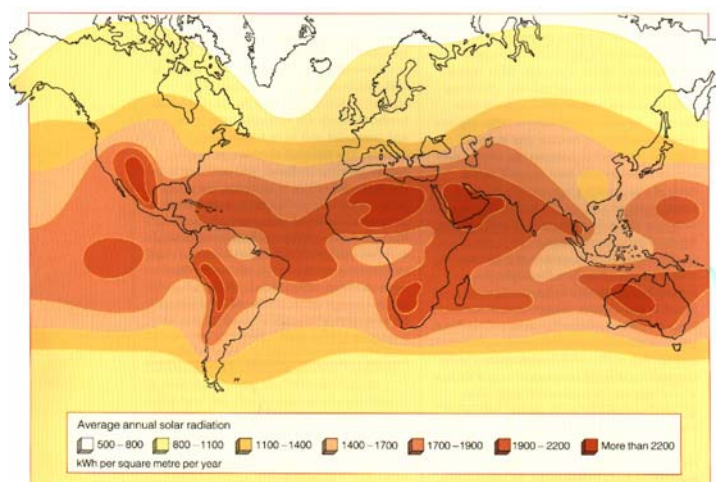


Figura 9. Distribución de la radiación solar promedio sobre la tierra. Fuente: (Gernjak, 2006)

1.11.3 ESTADO DEL ARTE DE LOS REACTORES SOLARES

Existen una serie de factores importantes a la hora de diseñar un reactor fotocatalítico, debido a la necesidad de utilizar un catalizador, que unas veces es sólido y otras se encuentra disuelto o suspendido, se complica toda la ingeniería del proceso. En este tipo de reactores es evidente que, además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos (peróxido y contaminantes) y el catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor), es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor). Además hay que considerar otros parámetros más convencionales como la distribución de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador, transferencia de masa, etc., que también juegan un papel relevante. Por todo ello, es evidente que la aplicación práctica de todo proceso fotocatalítico va a requerir el diseño de un foto-reactor que sea eficiente (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Momani, 2003; Sarria, 2003).

Una de las primeras cuestiones relevantes que aparecen a la hora del diseño de reactores para procesos de fotocatalisis es la decisión entre reactores que van a trabajar con luz concentrada o los que se basan en sistemas sin concentración lumínica, disyuntiva abordada desde la existencia de los primeros dispositivos experimentales (Blanco et al., 2003). Los sistemas de concentración presentan la ventaja de tener un área de reactor sustancialmente menor, lo que puede significar un volumen más reducido de reactor, un circuito menor y una mayor facilidad para confinar, controlar y manipular el fluido que se pretende tratar. No obstante, los sistemas basados en reactores con concentración o alta irradiancia lumínica tienen al menos dos importantes desventajas frente a los sistemas sin concentración (Blanco et al., 2003):

La primera es su invalidación para el uso de la luz solar difusa ya que no pueden concentrar (y, por tanto, aprovechar) dicha radiación, al no poseer ésta un vector definido. Esto no es importante en el caso de aplicaciones térmicas de la radiación solar dado que la radiación difusa es una pequeña fracción de la radiación solar total. Dado que los captadores solares sin concentración pueden aprovechar ambas componentes de la radiación UV (directa y difusa), su eficiencia puede llegar a ser muy alta (Blanco et al., 2003).

La segunda desventaja de los reactores con concentración es su mayor complejidad, coste y, como consecuencia, mayores requisitos de mantenimiento (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez, 2003; Momani, 2003; Sarria, 2003).

Los captadores solares no concentradores son sistemas estáticos sin mecanismos de seguimiento solar. Generalmente consisten en dispositivos fijos orientados hacia el Ecuador con una inclinación específica, dependiendo de la latitud del lugar. Su principal ventaja es su simplicidad y menor coste de fabricación dado que sus componentes son más sencillos, lo que también se traduce en un bajo coste de mantenimiento (Blanco et al., 2003). Además, las estructuras soporte de los captadores no concentradores son más fáciles y baratas de instalar que los sistemas concentradores y la superficie necesaria para su instalación es menor debido a que la proyección de sombras entre ellos es menor. Los reactores no concentradores para aplicaciones de fotocatalisis pueden ser divididos en dos grandes grupos: los reactores planos y los concentradores parabólico-compuestos (CPC). En resumen, los CPCs presentan las siguientes ventajas operativas (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez, 2003):

1. Pueden aprovechar la radiación solar directa y difusa.
2. No requieren de dispositivos de seguimiento solar.
3. Son de bajo costo.
4. No hay vaporización de compuestos orgánicos volátiles (COVs) debido a que no hay calentamiento apreciable del sistema.
5. Poseen una alta eficiencia óptica, ya que se aprovecha casi toda la radiación disponible.
6. El flujo es turbulento, dentro de un reactor tubular.

Finalmente, con respecto a los materiales recomendados para la construcción de reactores para procesos de fotocatalisis, es importante cumplir con las siguientes restricciones: elevada transmisividad en la región UV y una gran resistencia a la degradación. Lo anterior, hace que las posibilidades de elección sean limitadas. Entre las alternativas más llamativas, se encuentran los fluoropolímeros (inertes químicamente, con buena transmisividad y resistencia y buenos difusores de luz UV), materiales acrílicos y varios tipos de vidrio (necesariamente con bajo contenido en hierro ya que éste absorbe UV). El cuarzo es también un material excelente pero muy costoso, lo que lo hace poco recomendable desde un punto de vista práctico (figura 10) (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez, 2003; Sarria, 2003).

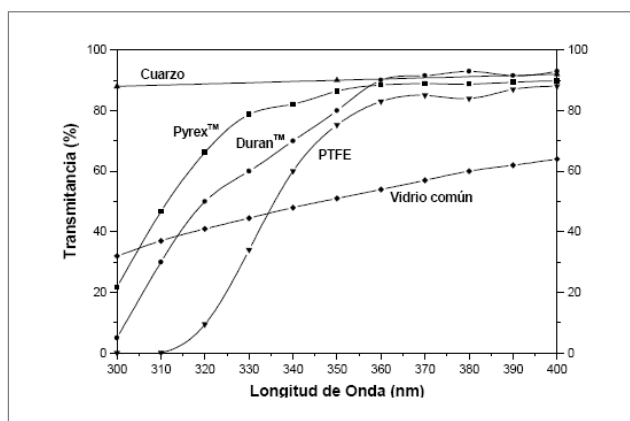


Figura 10. Transmitancia de diversos materiales con aplicaciones potenciales en la fabricación de fotoreactores. Fuente: (Blanco et al., 2003).

El vidrio es otro material alternativo para fotoreactores. Sin embargo, como puede apreciarse en la figura 10, el vidrio común no es adecuado ya que absorbe parte de la luz UV que llega al colector, debido al contenido en hierro.

1.12 APLICACIONES ACTUALES.

1.12.1 PROCESOS FOTOCATALÍTICOS HETEROGÉNEOS

Estas tecnologías, muy atractivas desde un punto de vista medioambiental, están suscitando un importante interés industrial para su utilización en las distintas aplicaciones comentadas en párrafos anteriores. Un ejemplo relevante lo constituye la instalación en Arganda del Rey (Madrid, España), en 1999, de la primera Planta Industrial de Fotocatálisis Solar⁴ que se ha instalado en el mundo. La energía solar se capta mediante colectores tipo Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) diseñados y optimizados para este proceso (Blanco et al., 2000; Blanco et al., 2003; Rodríguez, 2003).

En esta planta, se llena completamente mediante gravedad un pequeño depósito para recirculación y el conjunto del circuito hidráulico y los colectores solares con el agua a tratar proveniente de un depósito de almacenamiento (que en este caso concreto contiene cianuros). Cuando el sistema está lleno, se recircula el agua continuamente a través del reactor solar, que supone el 75% del volumen total del circuito de tratamiento, hasta que se alcanza el grado de descontaminación deseada. El catalizador (TiO_2) y los aditivos químicos necesarios se preparan por separado en pequeños depósitos y se introducen de forma progresiva en el circuito de tratamiento mediante una pequeña bomba, para garantizar una homogenización completa del catalizador. Una vez que se obtiene la destrucción deseada, el agua se transfiere al tanque de separación del catalizador, y el circuito de tratamiento se llena otra vez con otra carga de agua contaminada, comenzando nuevamente el proceso de tratamiento (Blanco et al., 2000).

Adicionalmente, la localidad Almeriense de Níjar cuenta con una planta de recolección y reciclado medioambiental de envases plásticos de productos fitosanitarios mediante fotocatálisis solar. Las instalaciones lavan y trituran los envases de productos fitosanitarios, considerados residuos peligrosos, obteniendo, en este proceso, agua contaminada, que será tratada mediante fotocatálisis solar hasta su completa descontaminación, permitiendo una posterior reutilización. También se obtendrá plástico triturado que se reciclará para la obtención de productos de polietileno (Blanco et al., 2000; Blanco et al., 2003).

El agua de lavado, contaminada con los residuos de compuestos orgánicos que pudiera haber en los envases, pasa a un tanque de almacenamiento. Antes de entrar en el campo de colectores solares, el agua de lavado sufre un tratamiento físico-químico. Los sólidos que pudiera contener son eliminados mediante un filtro o tamiz. Después, en el tanque de acondicionamiento se le adicionan los oxidantes y el catalizador ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 y H_2SO_4), necesarios para poder llevar a cabo la reacción fotocatalítica (Blanco et al., 2000).

Los aspectos más destacables de éste proceso son que permite una oxidación completa de los contaminantes a temperatura ambiente, el oxígeno necesario para la reacción se obtiene de la atmósfera y, finalmente, la energía puede obtenerse de una fuente inagotable como es el sol. En este proceso fotocatalítico se emplea el sistema Foto-Fenton, en el que los iones Fe^{2+} son oxidados con H_2O_2 produciendo un radical hidroxilo. El Fe^{3+} obtenido o sus complejos absorben radiación produciendo radicales libres mientras el Fe^{2+} es regenerado (Blanco et al., 2000).

⁴ Se trata de un proceso fotocatalítico heterogéneo cuyo catalizador es TiO_2 .

1.12.2 APLICACIONES POTENCIALES DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Aunque no existe una regla general, ya que cada aplicación potencial de la fotocatalisis debe desarrollarse individualmente, las siguientes directrices generales acotan en un sentido amplio las condiciones en las que puede esperarse que un determinado caso real pueda ser abordado mediante técnicas de fotocatalisis con posibilidades de éxito (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003):

1.12.2.1 CONCENTRACIÓN MÁXIMA ORGÁNICA PERMISIBLE

Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1(g/L) (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución) (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003).

1.12.2.2 CONTAMINANTES NO BIODEGRADABLES

Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos se pueden constituir en una alternativa de mucho valor (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003).

1.12.2.3 CONTAMINANTES PELIGROSOS EN MEZCLAS ORGÁNICAS COMPLEJAS

Una de las principales ventajas de la fotocatalisis, su escasa o nula selectividad, permite que se puedan tratar también a los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar este tipo de mezclas complejas. Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil. La fotocatalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003).

1.13 CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS

El fenol en forma pura es un sólido incoloro a blanco; sin embargo, el producto comercial, que contiene cierta cantidad de agua, es un líquido. El fenol tiene un olor repugnantemente dulce y alquitranado característico. La mayoría de la gente empieza a detectar el fenol en el aire cuando la concentración es aproximadamente 40 partes de fenol por billón de partes (ppb) de aire, y en el agua a concentraciones de aproximadamente entre 1 a 8 partes de fenol por millón de partes de agua (ppm; 1 ppm es 1,000 veces mayor que 1 ppb). Estos niveles son más bajos que los niveles a los cuales se han observado efectos en animales que respiraron aire que contenía fenol, o que bebieron agua que contenía fenol. El fenol se evapora más lentamente que el agua, y una cantidad moderada puede disolverse en agua. El fenol es además inflamable (Blanco et al., 2000; Momani, 2003; Rodríguez, 2003).

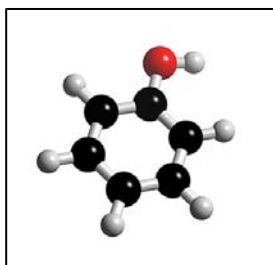


Figura 11. Modelo 3D de la molécula de fenol⁵.

El fenol es tanto una sustancia química manufacturada como natural. Se le encuentra en la naturaleza en ciertos alimentos, en desechos humanos y animales y en materia orgánica en descomposición. El uso principal del fenol es como intermediario en la producción de resinas fenólicas. Sin embargo, también se usa en la producción de caprolactama (usada en la manufactura de nylon 6 y otras fibras sintéticas) y bisfenol A (usado en la manufactura de resinas de epoxi y de otras resinas). El fenol se usa también para eliminar bacterias y hongos característicos de aguas fangosas, como desinfectante y en medicamentos, como por ejemplo, medicamentos comunes para el dolor de garganta. El fenol es una de las 50 sustancias químicas de mayor volumen de producción en los Estados Unidos (Blanco et al., 2000; Momani, 2003; Rodríguez, 2003).

Cuando es liberado en pequeñas cantidades, el fenol es vaporizado rápidamente. También permanece poco tiempo en el suelo (generalmente es removido completamente en 2 a 5 días). Sin embargo, puede permanecer en el agua una semana o más. El fenol puede permanecer en el aire, el suelo y el agua por períodos más prolongados si es liberado al ambiente en cantidades más altas o si es liberado en forma continua. Niveles de fenol más altos que los naturales se detectan generalmente en aguas superficiales y en el aire de los alrededores contaminados con fenol o por el uso indiscriminado de productos que contienen fenol. Los niveles de fenol que se encuentran en ambientes cerrados, producidos por el humo de tabaco, generalmente son menores de 100 ppb, aunque se han descrito niveles mucho más altos. En aguas superficiales y en aguas subterráneas relativamente libres de contaminación se han detectado 1 ppb o menos. También se han detectado niveles bajos de fenol en organismos que viven en agua con bajos niveles de fenol (Blanco et al., 2000; Momani, 2003; Rodríguez, 2003). A pesar de la toxicidad inherente de los compuestos de tipo fenólico, estos encuentran gran variedad de usos a nivel industrial, por ejemplo:

- Fabricación de plásticos: Especialmente en la fabricación de resinas fenol-formaldehído.
- Industria de alimentos: En la producción de agentes preservantes y en la fabricación de desinfectantes e insecticidas.
- Producción de detergentes.
- Industria farmacéutica.
- Producción de pinturas, explosivos y en fotografía.

En todas las industrias mencionadas existe un gran potencial para la generación de aguas fenólicas en concentraciones que pueden afectar el medio ambiente y a los seres humanos. La tabla 8 muestra la concentración media encontrada en los efluentes de diversas industrias (Blanco et al., 2000; Momani, 2003; Rodríguez, 2003).

⁵ www.3dchem.com/moleculas.asp?ID=100

Tabla 10. Concentración media de fenoles en aguas residuales industriales.

INDUSTRIA	CONCENTRACIÓN FENOL [ppm]
Minería	1000-2000.
Lignito	10000-15000.
Gas	4000.
Altos hornos	4000.
Petroquímica	50-700.
Farmacéutica	1000.
Refinación	2000-20000.

Fuente: Rodríguez, 2003

El fenol presenta una toxicidad asociada a su concentración, y por tanto los efluentes industriales que los contienen han de ser tratados antes de verterlos al medioambiente. Debido a las propiedades bactericidas del fenol, estos efluentes no pueden ser tratados en las plantas depuradoras biológicas convencionales, dado que a concentraciones de 50 mg/L inhiben la reproducción de los microorganismos y en concentraciones del orden de 1 g/L (1000 ppm) destruyen completamente la flora y la fauna de las depuradoras (Blanco et al., 2000; Momani, 2003; Rodríguez, 2003).

Adicionalmente, se puede decir sobre la toxicidad del fenol que:

1. Tras inhalación de vapores se pueden presentar: dificultades respiratorias, irritación de mucosas, tos.
2. Tras contacto con la piel: quemaduras y riesgo de absorción por la piel.
3. Tras contacto con los ojos: quemaduras y riesgo de ceguera.
4. Tras ingestión: quemaduras en: boca, faringe, esófago y tracto gastrointestinal.
5. Tras absorción: trastornos sistémicos: cefaleas, mareos, confusión, pérdida del conocimiento, efectos cardiovasculares, alteraciones del cuadro sanguíneo, paro respiratorio y muerte.
6. Toxicidad aguda, LC_{50} (inhalativo ratas): 316 mg/m³; LD_{50} (dérmica ratas): 669 mg/kg; LD_{50} (oral ratas): 317 mg/kg; LD_{50} (oral hombre): 140 mg/kg.
7. Presenta un efecto toxico sobre el plancton y los peces. A pesar de la dilución del contaminante se pueden producir por interacciones con el medio mezclas tóxicas. La toxicidad para *Onchornhynchus mykiss* expresada como LC_{50} : 5.94 mg/L en 96h. Toxicidad en *Daphnia magna*: CE_{50} : 10 mg/L en 48h. Toxicidad en bacterias, *Ps. putida*: CE_{50} : 64 mg/L en 16h. Toxicidad en protozoos, *E. sulcatum*: CE_{50} : 33 mg/L en 72h.
8. Posible efecto mutágeno en humanos. La sospecha se basa en el daño comprobado del material genético en las células somáticas de humanos o animales y requiere por tanto más investigación al respecto.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objetivo de este capítulo es definir las metas del trabajo así como la metodología de investigación que garantice la selección de una alternativa de tratamiento aceptable desde el punto de vista técnico, económico y ambiental.

Se presenta además una revisión del estado del arte de los últimos 20 años aproximadamente de las tecnologías avanzadas de oxidación relacionadas con el tratamiento de efluentes recalcitrantes, principalmente compuestos aromáticos y lixiviados maduros de rellenos sanitarios

2. OBJETIVOS DEL PROYECTO

2.1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo general del proyecto consiste en determinar las mejores condiciones de operación para el tratamiento de aguas biorecalcitrantes mediante procesos avanzados de oxidación. Para lograr el objetivo se evaluará el desempeño de procesos electroquímicos y fotoquímicos asistidos con luz solar natural en sistemas batch y de flujo cerrado, usando como compuesto de referencia soluciones sintéticas de fenol en un intervalo de concentraciones entre (200-800 ppm). Finalmente se aplicará las tecnologías seleccionadas para el tratamiento de un efluente real (lixiviado maduro de relleno sanitario)

1. Diseño y construcción de un reactor fotocatalítico tipo batch para la determinación de las condiciones operativas que garanticen la mayor tasa de mineralización o biocompatibilización de la solución fenólica en condiciones próximas a la neutralidad. Las principales variables a estudiar en esta etapa son:
 - 1.1 Tiempo de residencia y/o energía captada por el reactor.
 - 1.2 Efecto de la presencia o ausencia de aire.
 - 1.3 Efecto de la concentración de H_2O_2 .
 - 1.4 Efecto de la concentración de fenol expresada como DQO en ($mg\ O_2/L$).
 - 1.5 Efecto de las relaciones: (contaminante/ferrioxalato) y (H_2O_2 /contaminante).
2. Diseño y construcción de un reactor para el fototratamiento de aguas fenólicas sintéticas tipo CPC (colector parabólico compuesto) operando en flujo cerrado y validación de las condiciones operativas determinadas a escala batch.
3. Diseño y construcción de un reactor para el tratamiento de aguas fenólicas sintéticas y de lixiviados maduros de relleno sanitario de $300\ cm^3$ con hierro cero valente operando en flujo cerrado.
4. Determinar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos mediante seguimiento de:
 - 4.1 DQO (grado de mineralización).
 - 4.2 DBO_5 (demanda biológica de oxígeno).
 - 4.3 Tasa de biodegradabilidad (DBO_5/DQO).
 - 4.4 Energía consumida por kilogramo de contaminante destruido.
 - 4.5 Toxicidad respirométrica.
5. Determinación de las condiciones de operación para el tratamiento de aguas fenólicas sintéticas mediante un reactor electroquímico tipo filtro prensa operando en flujo cerrado y con bajas concentraciones de contaminante. Las actividades principales en esta etapa son:
 - 5.1 Caracterización voltamétrica de los electrodos.
 - 5.2 Selección del tipo de electrodo más adecuado. Ti/SnO_2 , Ti/Ta_xO_x .
 - 5.3 Tiempo de tratamiento.
6. Desarrollo de las técnicas analíticas para el seguimiento y evaluación del desempeño de los procesos fotocatalíticos en el tratamiento de efluentes recalcitrantes.
 - 6.1 Determinación del peróxido residual.
 - 6.2 Determinación de la DQO mediante técnicas espectrofotométricas.
 - 6.3 Determinación cuantitativa mediante HPLC de los principales productos de degradación y del compuesto de interés.
 - 6.4 Seguimiento de la reducción del color mediante técnicas espectrofotométricas.

2.2 JUSTIFICACIÓN DE LA PROPUESTA

En los últimos años han surgido los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), que posibilitan la mineralización total o parcial de compuestos orgánicos; es decir, producen agua, dióxido de carbono y ácidos orgánicos. Estos procesos se basan en la generación de radicales libres altamente reactivos tal como el radical hidroxilo. El espectro solar comienza prácticamente en 300 nm y solamente el 4,5 % de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra se encuentra en el rango ultravioleta (300-400 nm). Por lo tanto, cualquier sistema de descontaminación que utilice la radiación solar debe basarse en una sustancia absorbidora activa a partir de 300 nm. Esta situación restringe la aplicación de los procesos de descontaminación basados en el uso de peróxido de hidrógeno y ozono con radiación UV solar, ya que estos dos compuestos absorben radiación por debajo de 300 nm (Rossetti et al., 2001). En los últimos diez años, se han realizando investigaciones sobre nuevos PAOs, en el que la generación de radicales hidroxilo puede iniciarse mediante la absorción de radiación solar por medio de complejos férricos y peróxido de hidrógeno (reacción de foto-Fenton asistida con Radiación Solar).

El ferrioxalato, por ejemplo, es uno de estos complejos, y ha sido usado como actinómetro químico durante décadas, ya que absorbe radiación hasta 500 nm. Por lo tanto, la utilización de este complejo férrico para la destrucción de contaminantes orgánicos vía reacción de foto-Fenton asistida con radiación solar, tiene la ventaja de aprovechar tanto la radiación solar ultravioleta como parte de la visible (Hislop et al., 1999; Nogueira et al, 2002).

El creciente interés y la preocupación, a escala mundial, en relación a los problemas de contaminación medioambiental, unido a las expectativas de viabilidad tanto técnica como económica, han impulsado en los últimos años de forma importante las distintas aplicaciones industriales de la tecnología solar (Blanco et al., 2003).

Los compuestos orgánicos son degradados de forma natural por la luz del sol cuando se encuentran en la atmósfera, disueltos en agua, adsorbidos en superficies minerales, o se encuentran sobre las plantas. Estos ejemplos naturales de procesos fotoquímicos pasivos (sin la intervención humana) muestran el papel que puede jugar la luz solar en la destrucción medioambiental de contaminantes. El problema al que se enfrentan actualmente los investigadores, es el desarrollo de sistemas tecnológicos que puedan usar estos procesos de forma eficiente y económica para el tratamiento de problemáticas medioambientales y efluentes industriales (Blanco et al., 2003).

La tecnología para llevar a cabo el proceso de fototratamiento es además muy simple y se basa en colectores modificados únicamente para optimizar la eficiencia óptica en la captación de la radiación solar UV. De la experiencia obtenida por el CIEMAT en la PSA, los captadores tipo CPC, han dado un resultado óptimo por su sencillez, simplicidad y bajo coste (Blanco et al., 2003).

El colector parabólico compuesto (CPC) está compuesto de 2 superficies parabólicas que tienen como foco el mismo eje, lo que permite concentrar la radiación que llegue al CPC con una inclinación menor que su ángulo de aceptación. El ángulo de aceptación debe permitir captar en el eje la mayor cantidad de luz incidente, combinando adecuadamente diámetro del eje y profundidad de CPC (Blanco et al., 2003).

Teniendo en cuenta la información presentada con anterioridad, en éste trabajo, se estudiará la degradación de un compuesto orgánico modelo (fenol) en solución acuosa y en condiciones próximas a la neutralidad por medio de la reacción con ferrioxalato (radiación UV, sales de hierro y peróxido de hidrógeno) empleando radiación solar natural. La reacción se llevará a cabo en un reactor CPC, sin mezclado y operado en forma discontinua y no isotérmica a temperatura ambiente, seguidamente se experimentará en dos reactores de flujo cerrado a partir

de las condiciones de operación obtenidas a escala batch. Adicionalmente, se llevará a cabo un estudio experimental con la finalidad de determinar la influencia de las relaciones de: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$ y de ferrioxalato/ Fe^{3+} , sobre la degradación del contaminante.

El caso de los lixiviados merece una atención especial. Como ejemplo está el Distrito Federal, ya que la época de lluvias sumado a las 12 mil toneladas de basura que genera a diario en la Ciudad de México, son la combinación necesaria para crear los lixiviados de rellenos sanitarios, uno de los contaminantes más peligrosos para el medio ambiente, en particular para los mantos acuíferos (SEMARNAT, 2000). A pesar de la peligrosidad de estos contaminantes, fue hasta hace unos años cuando se les empezó a dar atención para poder contrarrestar el impacto negativo que causan al medio ambiente.

2.3 ESTADO DEL ARTE DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Como un aporte adicional, se presenta una revisión del estado del arte en lo que hace referencia al tratamiento de compuestos aromáticos mediante Procesos Avanzados de Oxidación (ver tabla 11). Los procesos electroquímicos y fotoquímicos, (considerados como PAOs), surgen como una alternativa atractiva ya que garantizan una razonable reducción a bajos costos de la DQO (medida del contenido de carbono). Además de los procesos foto Fenton y los fotoasistidos con electrodos dimensionalmente estables (DSA) acoplados con sistemas biológicos se encuentran en esta categoría (Blanco et al., 2000; Parra, 2001; Blanco et al., 2003).

La mayoría de trabajos presentados en la tabla 11 involucran el tratamiento mediante procesos electroquímicos de soluciones sintéticas de compuestos aromáticos en condiciones batch mediante electrodos DSA. Se debe destacar entre ellos el trabajo realizado por Casado y colaboradores (2005) que implica el uso de sistemas de flujo cerrado a escala piloto para el tratamiento de nitroaromáticos, y el uso de una combinación de procesos electroquímicos y fotoquímicos operando de manera secuencial. Es importante mencionar sobre los experimentos realizados por Casado y colaboradores (2005) la gran ventaja que representa el uso de procesos fotoquímicos mediados con radiación solar en comparación con los procesos de tipo electroquímico. Zhou y colaboradores (2005), presentan un estudio sobre la eficiencia de la degradación en electrodos modificados tipo $\beta\text{-PbO}_2$, en función de la concentración del contaminante, se hace evidente para este tipo de procesos la necesidad de tiempos elevados de tratamiento, lo que perjudica en un principio la aplicación de la tecnología. Cañizares y colaboradores (1999) estudian el efecto de la concentración de soluciones sintéticas de fenol en ánodos de acero y carbón activado en sistemas de flujo cerrado, el esquema empleado por los autores implican básicamente dos procesos: oxidación y adsorción para la remoción del contaminante.

En lo referente a procesos asistidos con radiación Uv-vis, es importante destacar los trabajos de: Safarzadeh-Amiri y colaboradores (1996) en la eliminación mediante sistemas $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ de compuestos aromáticos a bajas concentraciones y a pH ácido; las investigaciones de Kwan y colaboradores (2003) en la degradación de 2,4-D en medio ácido; Nogueira y colaboradores (2002) utilizan procesos tipo Fenton en la remoción de aromáticos sustituidos mediante procesos asistidos con radiación solar al igual que Momani (2003). Los trabajos de Yoon y colaboradores (2004-2005) implican el uso de rangos de pH próximos a la neutralidad para la remoción de contaminantes en bajas concentraciones mediante sistemas FeOx y estudian a su vez el efecto de la especiación en la eficiencia de tales procesos.

Finalmente es importante mencionar el trabajo de Tratnyek y colaboradores (1996) que hace un estudio de la degradación de nitroaromáticos mediante hierro cero valente. Dicho trabajo presenta una perspectiva interesante para este tipo de procesos en la remediación de aguas subterráneas.

En lo referente al tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios, se destacan los aportes de Wang et al., (2001) en la foto oxidación, los de Kang et al., (2000) en procesos Fenton. Asimismo, Lopez et al., (2004) estudiaron los procesos Fenton para el tratamiento de lixiviados biorecalcitrantes con relaciones $(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=12)$ con las que consiguió aumentar la biodegradabilidad hasta 0.5 en dos horas. Wang et al., (2002) trabajaron oxidación avanzada mediante O_3 y H_2O_2 , usando coagulación como pretratamiento. Por otro lado, Ramírez et al., (2004) encontraron que uno de los principales problemas durante el tratamiento con ozono y agua oxigenada fue la formación de ácidos carboxílicos que interferían en el proceso de mineralización. Bila et al., (2005) emplearon igualmente ozono para el tratamiento de lixiviado estabilizado, pero una vez más no se obtuvieron tasas de mineralización apreciables. Los mejores resultados se han conseguido combinando los sistemas mencionados con procesos de coagulación-floculación. Qureshi et al., (2002) usaron como generador de radicales libres, el peróxido de hidrógeno para tratamiento de lixiviados; uno de los principales problemas de esta clase de sistemas son los altos consumos energéticos. Koh et al., (2004) trataron lixiviados de rellenos sanitarios (residuos industriales y urbanos) por medio de radiación ultravioleta (UV) y H_2O_2 , logrando remociones en DQO cercanas al 60% y alcanzando razones de biodegradabilidad (DBO_5/DQO) entre 0.15-0.16. Cho et al., (2004) usaron lixiviados pretratados biológicamente mediante procesos fotocatalíticos heterogéneos (TiO_2) y lograron reducciones en la DQO cercanas al 80% en cinco horas de tratamiento. Asimismo, de Morais et al., (2005) reportan remociones de DQO en el intervalo de 45-50%, para el tratamiento de lixiviados antiguos por medio de sistemas Fenton asistidos por radiación ultravioleta artificial (sistemas: UV-Ozono, UV- H_2O_2 , UV- TiO_2 , Procesos Fenton y foto Fenton).

Para el caso de los lixiviados de relleno sanitario, en la tabla 12 se presentan los resultados de la revisión bibliográfica orientada al tratamiento con procesos avanzados de oxidación, a excepción de los trabajos de Cho et al., 2002; los estudios han sido realizados sobre muestras estabilizadas mediante procesos biológicos y con valores de DQO bastante bajos.

Tabla 11. Resumen de los trabajos reportados en la literatura usando efluentes tipo fenólico.

Tipo de Contaminante.	Características del Sistema	Tipo de Reactor	Volumen Reacción [cm³].	Concentración contaminante [ppm].	Proceso Empleado. Objetivo del trabajo.	Autores
Nitroaromáticos	Medio sintético.	Batch flujo cerrado	-	80-600.	Sistemas Electro Foto Fenton	Casado et al., 2005.
Fenol	Medio sintético.	batch	80.0	100-490.	Sistemas electroquímicos. Diferentes electrodos	Xiao-yan Li et al., 2005.
Fenol	Medio sintético.	Batch.	550.0	100-800.	Mecanismo de degradación.	Zhou et al., 2005.
p-Clorofenol	Medio sintético.	Batch.	150.0	-	Efecto del tipo de ánodo en la degradación del contaminante.	Zanta et al., 2003.
p-Nitrofenol	Medio sintético.	Batch.	150.0	380.	Mineralización mediante sistemas Foto Electro Fenton	Oturan et al., 2000.
Fenol	Medio sintético.	Batch.	330.0	100-400.	Mineralización con electrodos de PbO ₂ .	Zucheng et al., 2001.
p-Clorofenol	Medio sintético.	Batch.	200.0	46.	Proceso sono-químico para la degradación de contaminantes.	Xian-wen et al., 2005.
Fenol	Sintético-Real	Batch.	300.0	50.	Proceso Electro fotoquímico	Pelegri et al., 2001.
Fenol	Medio sintético.	Batch.	500.0	10-100.	Proceso Electroquímico.	Idris et al., 2002.
Fenol	Medio sintético.	Batch.	500.0	200-1800	Proceso Electroquímico. Electrodos de Diamante	Cañizares et al., 2002.
2,4-diclorofenol	Medio sintético.	Batch.	-	600.	Degradación Sonoelectroquímica de contaminantes	Padilla et al., 2004.

Tabla 11. Resumen de los trabajos reportados en la literatura usando efluentes tipo fenólico (continuación).

Tipo de contaminante.	Características del Sistema	Tipo de Reactor	Volumen Reacción [cm³].	Concentración contaminante [ppm].	Proceso Empleado. Objetivo del trabajo.	Autores
Fenol	Medio sintético.	Batch-flujo cerrado	1000.0	90-120.	Sistemas Electro Foto Fenton radiación artificial.	Jiménez et al., 2002.
Fenol	Medio sintético.	Batch	80.0	100-490.	Sistemas electroquímicos. Diferentes electrodos	Xiao-yan Li et al., 2005.
Fenol	Medio sintético.	Batch-flujo cerrado	268.0	1750.0	Proceso Electroquímico. Electroodos Acero-carbón activado	Cañizares et al., 1999.
Clorofenol	Medio sintético.	Batch-flujo cerrado	1000.0	100.0	Proceso Electroquímico. Generación in situ de oxidantes.	Yan-quiring et al., 2003.
Fenol	Medio sintético.	Batch	2000.0	3500.0	Modelamiento matemático conversión.	Tanyolac et al., 2003.
2,4-D Acido diclorofenoxiacetico	Medio sintético.	Batch	100.0	230.0	Mineralización mediante PAOs	Brillas at al., 1999.
Clorofenoles	Medio sintético.	Batch	-	50-100.	Oxidación electroquímica.	Bunce at al., 1999.
p-Nitrofenol	Medio sintético.	Batch	200.0	50.0	Mineralización mediante Ozonización y ultrasonido	Xian-wen et al., 2005.
Fenol.	Medio sintético.	Batch	330.0	100-400.	Oxidación electroquímica. Electroodos modificados de Pb.	Zu-cheng et all., 2001.

Tabla 11. Resumen de los trabajos reportados en la literatura usando efluentes tipo fenólico (continuación).

Tipo de Contaminante.	Características del Sistema	Tipo de Reactor	Volumen Reacción [cm³].	Concentración contaminante [ppm].	Proceso Empleado. Objetivo del trabajo.	Autores
Cresoles.	Medio sintético.	Batch	500.0	100-500.	Oxidación electroquímica	Palanivelu et al., 2003.
Fenol	Medio sintético.	Batch-flujo cerrado	300.0	100.0	Foto Fenton. Radiación UV artificial.	Feng et al., 2003.
Nitroaromáticos.	Medio sintético.	Batch-flujo cerrado	60.0	-	Hierro cero valente	Tratnyek et al., 1996.
Fenol	Medio sintético.	Batch-flujo cerrado	-	100-200.	Mineralización mediante PAOs	Al momani et al., 2003.
Fenol	Medio sintético.	Batch	-	50	Fototratamiento Ferrioxalatos	Nogueira et al., 2003.
BTX-MTBE-1,4-D	Medio sintético-real.	Batch-Flujo cerrado	24000.0	7-20-100	Fototratamiento lámpara UV Ferrioxalato	Safarzadeh Amiri et al., 1996
Orgánicos	Medio Sintético	Batch	-	-	Estudio generación radicales hidroxil	Hislop et al., 1999
E. Coli	Medio Sintético	Batch	60.0	no aplica	Inactivación E. Coli mediante Ferrioxalato	Yoon et al., 2003.
2,4-D Acido diclorofenoxiacetico	Medio Sintético	Batch	50.0	220	Fotodegradación lampara UV. Complejos hierro	Kwan et al., 2003
2,4-D Acido diclorofenoxiacetico	Medio Sintético	Batch-Flujo cerrado	500.0	20	Fototratamiento lámpara UV Ferrioxalato	Yoon et al., 2004.
2,4-D Acido diclorofenoxiacetico	Medio sintético.	Batch	500.0	1.00	Fototratamiento lámpara UV Ferrioxalato	Yoon et al., 2005.

Tabla 12. Resumen de los trabajos reportados en la literatura para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios.

Tipo de Proceso	COD _i [mg O ₂ /l]	COD _f [mg O ₂ /l]	Remoción COD [%]	Costo [dólares /Kg DQO]	Características del Lixiviado	Autores
Ozono [O ₃]	1511	1012	33	1328	Estabilizado	Monje-Ramirez et al., 2004.
UV-TiO ₂	1409	282	80	719	Estabilizado	Cho et al., 2002.
O ₃ -H ₂ O ₂	1440	905	37.2	7894	Estabilizado	Wang et al., 2002.
Electroquímico	1610	209	87	5.5	Estabilizado	Wang et al., 2001.
Electroquímico	1042	313	70	13.6	Estabilizado	Chiang et al., 2001.
Electroquímico	1134	262	77	11.6	Estabilizado	Chiang et al., 2001.
Fenton	1500	450	70	1.23	Estabilizado	Wang et al., 2001.
Fenton	1550	450	72	1.78	Estabilizado	Gau et al., 2001
Foto Fenton	4000-5000	-	32.9	No especificado	Estabilizado	Lopes de Morais 2005
TiO ₂ Suspensión	700-840	-	79	No especificado	Estabilizado	Cho et al., 2004.
FeOx	1400-1600	-	28	No especificado	Muestra cruda	Proyecto UIA
UV/H ₂ O ₂	4000-5000	-	43	No especificado	Estabilizado	Lopes de Morais 2005
UV/ TiO ₂	4000-5000	-	44	No especificado	Estabilizado	Lopes de Morais 2005
Foto Fenton	1150	-	70	No especificado	Estabilizado	Kim et al., 1998.

Tabla 12. Resumen de los trabajos reportados en la literatura para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios (continuación).

Tipo de Proceso	COD_i [mg O₂/l]	COD_f [mg O₂/l]	Remoción COD [%]	Costo [dólares /Kg DQO]	Características del Lixiviado	Autores
Fenton-Coagulación	3530	-	80	No especificado	Estabilizado	Rivas et al., 2004.
Electro Fenton	950	-	68	No especificado	Muestra cruda	Cho et al., 2002.
Fenton Convencional	1100	-	63	No especificado	Estabilizado	Bae et al., 1997.

2.4 APORTES DEL PROYECTO AL ESTADO DEL ARTE

En lo referente al tratamiento de corrientes fenólicas, el trabajo propuesto se caracteriza por el uso del sistema de ferrioxalato como medio de descontaminación en condiciones de neutralidad para la generación de radicales ($\text{HO}\bullet$); y presenta los siguientes aportes al estado del arte de los procesos avanzados oxidación, con base en la revisión bibliográfica descrita con anterioridad:

1. Se trata de un sistema de flujo cerrado de oxidación fotoquímica ambientalmente limpio (radiación solar) para el tratamiento corrientes fenólicas mediante complejos tipo ferrioxalato a pH natural (5.5-6.5) en presencia de H_2O_2 . Hasta la fecha los trabajos presentados operan en condiciones ácidas ($\text{pH}<3$), rango que esta fuera de las condiciones finales de muchos de los efluentes industriales conocidos e implican a la vez una modificación sustancial de la matriz acuosa a tratar.
2. Las concentraciones de las aguas fenolicas bajo estudio, se encuentran en el rango de 200-800 ppm, que se ubica entre los límites de operación de un complejo petroquímico (concentraciones mayores a 400 mg/L), lo que implica en principio un aporte a la solución de un problema real. A partir de las referencias mostradas en la tabla 11 podemos decir que no se cuenta con un estudio que aborde dicha problemática y en la mayoría de los casos lo que se busca es conocer las posibilidades del sistema de ferrioxalato/ H_2O_2 en la descontaminación de aguas residuales diluidas.
3. Se buscó trabajar con concentraciones bajas de hierro (< 80 ppm) para hacer flexible al sistema, no requiriéndose de un postratamiento para su recuperación.
4. El trabajo implica a su vez el estudio del efecto de las relaciones: $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$, en la capacidad de degradación del contaminante seleccionado y de los subproductos generados.

Cabe mencionar que en los trabajos reportados en la literatura, se usaron sales de hierro con estado de oxidación (2+) para inducir el proceso foto Fenton, mientras que en el presente trabajo se usaran sales de de hierro con estado de oxidación (3+), debido a que la fotorreducción de la especie toma lugar en longitudes de onda en el rango de 320-480 nm, lo que conduce a un mayor aprovechamiento de la radiación solar incidente en el colector (Nogueira et al. 2002; Kwan et al., 2003; Sarria 2003; Rodríguez 2003). Igualmente se llevarán a cabo pruebas con hierro cero valente (Fe^0) para la descontaminación de aguas fenólicas (500 ppm en un circuito de flujo) y de un sistema real (lixiviado de relleno sanitario).

En lo referente al tratamiento de lixiviados maduros de rellenos sanitarios, se presentan los siguientes aportes al estado del arte de los procesos avanzados oxidación, con base en la revisión bibliográfica descrita en la tabla 12.

1. Se trata de un sistema de flujo cerrado de oxidación fotoquímica (radiación solar) para el tratamiento de lixiviados no estabilizados mediante complejos tipo ferrioxalato.
2. Se estudiarán específicamente lixiviados no pretratados, por lo tanto, los contaminantes se encuentran en concentraciones elevadas. Se ha reportado (Englehardt et al., 2006) una serie de estudios sobre el tratamiento con hierro cero valente de lixiviados estabilizados biológicamente, con reducciones de la DQO cercanos al 50% después de 27 horas de tratamiento, pero no se reporta nada sobre sistemas no pretratados asistidos por luz solar y utilizando ferrioxalato como generador de especies $\text{HO}\bullet$.

3. La metodología de trabajo propuesta no implica un cambio marcado en la matriz de la solución a tratar (pH, concentración) lo que la hace económicamente viable y técnicamente aceptable.

La metodología de trabajo se puede agrupar en dos grandes actividades. La primera esta relacionada con una revisión del estado del arte de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), y de los Procesos Avanzados Fotoasistidos, cuyo objetivo final es la búsqueda de uno o más procesos capaces de garantizar un efluente tratado con un elevado grado de mineralización de los compuestos orgánicos recalcitrantes o la biocompatibilización del efluente para su inyección en un proceso de tratamiento convencional (biológico, por ejemplo). El resumen de dicho esquema se presenta en la figura siguiente.

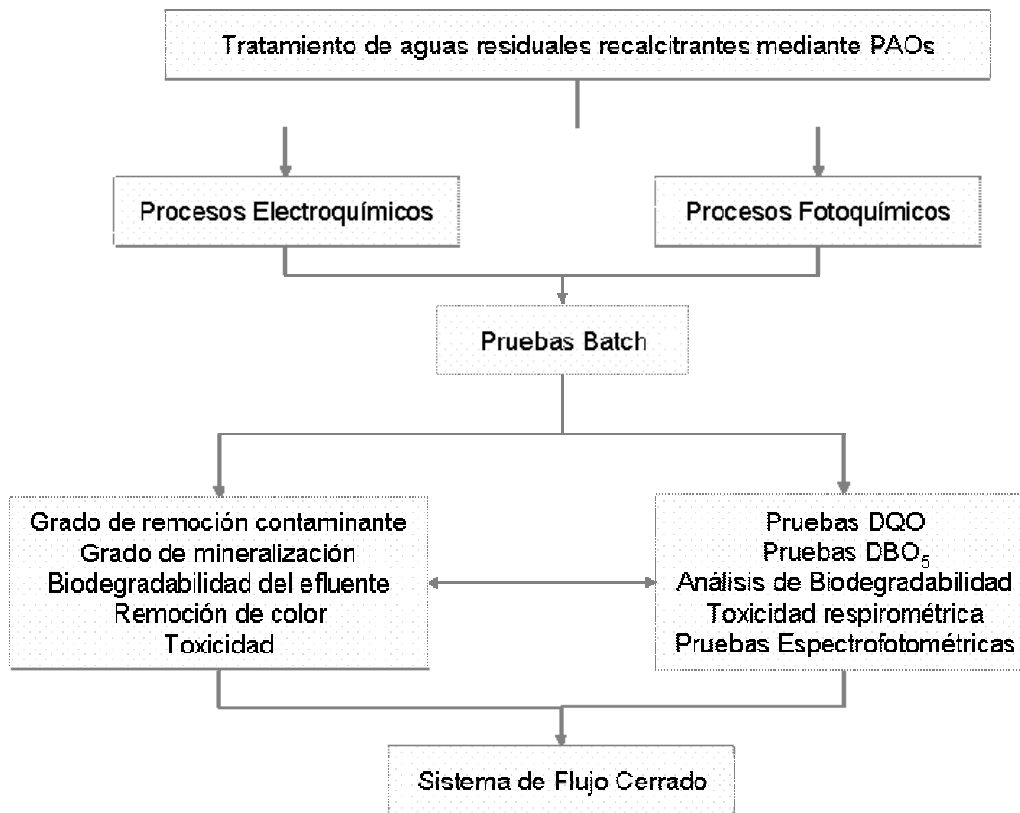


Figura 12. Metodología para la evaluación de la eficiencia del proceso.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

El objetivo de este capítulo es presentar las técnicas analíticas usadas para el seguimiento del compuesto orgánico seleccionado (fenol) así como la de sus productos de degradación principales: ácidos carboxílicos, quinonas y benzoquinonas. Asimismo, el capítulo incluye la descripción de los reactores utilizados, la secuencia experimental empleada durante las pruebas fotocatalíticas y electroquímicas y las ecuaciones básicas para la determinación de la energía captada por los reactores.

Se definen y discuten además los principales indicadores para la evaluación de la eficiencia del proceso de tratamiento de aguas residuales como la DBO₅, DQO, razón de biodegradabilidad (DBO₅/DQO), toxicidad respirométrica.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 REACTIVOS

Todos y cada uno de los reactivos utilizados en este proyecto fueron de grado analítico y se usaron sin una modificación adicional en su matriz original. La lista de reactivos se presenta en la tabla 12.

Tabla 12. Lista de reactivos empleados

NOMBRE DEL REACTIVO	FORMULA	GRADO	MARCA
Agua destilada	H ₂ O	-	-
Cloruro férrico	FeCl ₃ •6 H ₂ O	Analítico	J.T. Baker
Sulfato ferroso	FeSO ₄ •6 H ₂ O	Analítico	J.T. Baker
Oxalato de Potasio	K ₂ C ₂ O ₄	Analítico	J.T. Baker
Vanadato de Sodio	NaVO ₃	Analítico	J.T. Baker
Metavanadato de amonio	NH ₄ VO ₃	Analítico	J.T. Baker
Peróxido de Hidrógeno (30% peso)	H ₂ O ₂	Analítico	Reproquifin
Metanol	CH ₃ OH	Analítico	J.T. Baker
Permanganato de Potasio	KMnO ₄	Analítico	J.T. Baker
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄ (96.7 %)	Comercial	J.T. Baker
Soda Cáustica	NaOH	Comercial	J.T. Baker
Oxalato de Sodio	Na ₂ C ₂ O ₄	Analítico	J.T. Baker
Fenol	C ₆ H ₅ OH	Analítico	J.T. Baker
Benzoquinona	C ₆ H ₄ O ₂	Analítico	J.T. Baker
Hidroquinona	C ₆ H ₆ O ₂	Analítico	J.T. Baker
Ácido Oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	Analítico	J.T. Baker
Ácido Succínico	C ₄ H ₆ O ₄	Analítico	J.T. Baker
Ácido Maléico	C ₄ H ₄ O ₄	Analítico	J.T. Baker
Ácido Malónico	C ₃ H ₄ O ₄	Analítico	J.T. Baker

3.2 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR BATCH (TIPO A)

Las pruebas preliminares de fototratamiento tenían como objetivo fundamental la determinación de las condiciones de operación de un proceso fotocatalítico para la degradación de fenol que garantizaran una mineralización total (o parcial) o en caso contrario que se logrará un aumento de la biodegradabilidad del efluente (biocompatibilización).

Todos los experimentos a escala batch fueron llevados a cabo en tubos PYREX® de 20 cm³ de capacidad acoplados mediante alambre galvanizado a dos secciones semicirculares denominadas captadores solares (Colector Parabólico Compuesto) y recubiertas con papel aluminizado comercial. Éste sistema de reacción se denominará de ahora en adelante sistema A o simplemente reactor A. El reactor operó a temperatura ambiente sin mezclado, en condiciones no isotérmicas y sin control de pH. El número de reactores en cada prueba fue de 12 (hasta un máximo de 18) con un volumen de muestra total de 240 cm³ (12 tubos). El grupo de reactores en operación se muestra en la figura 13.



Figura 13. Reactores fotocatalíticos de pruebas batch. Reactor A.

Para la construcción de los captadores solares se usaron las relaciones de diseño recomendadas en los trabajos desarrollados en la Plataforma Solar de Almería, PSA (Blanco et al., 2003). Las ecuaciones específicas para el diseño de un CPC pueden obtenerse a partir de la figura 14.

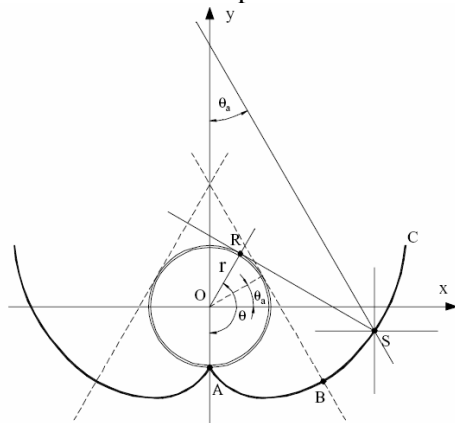


Figura 14. Relaciones de aspecto en un reactor CPC. Fuente: (Blanco et al., 2003).

La figura 15 muestra de manera generalizada las líneas de radiación incidentes sobre el CPC.

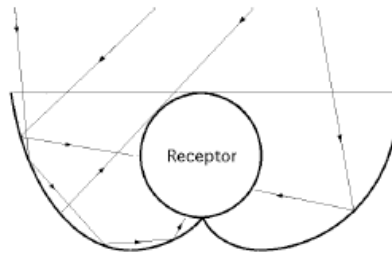


Figura 15. Diagrama generalizado de un reactor CPC en operación.

Según la figura 14 tenemos que para un CPC se cumple que:

El punto S sobre la figura puede ser descrito en función de dos parámetros: θ , que es el ángulo subtendido por las líneas con punto de fuga desde el origen (O) y la distancia ρ , dada por el segmento RS, siendo esta última tangente a la superficie del receptor. Un parámetro importante de diseño es el ángulo de aceptación ($2\theta_A$), el cual es un rango angular sobre el cual todos o al menos casi todos los rayos incidentes son aceptados sin necesidad de mover el captador. En el caso especial en que: $\theta_A=90^\circ$, la razón de concentración del colector es igual a uno y cada segmento de curva se puede representar por una involuta. Un ángulo de aceptación de 90° , permite corregir los errores de alineamiento del colector sin necesidad de sobrecostos (Blanco et al., 2003). Debido a las dificultades asociadas al diseño de la involuta, se decidió el uso de semicírculos para las hojas del captador. Las características básicas de los tubos PYREX[®] utilizados se muestran a continuación:

Volumen: 18 cm^3 .
 Área captación: 0.00896 m^2 .

El área de captación se determina a partir del producto de la longitud del captador por el ancho de las hojas. El ancho (Anc) del mismo se calcula a partir de la siguiente igualdad:

$$Anc = 2 \times \pi \times r \quad (34)$$

La relación área volumen para el fotorreactor batch es la siguiente:

$$R = \left(\frac{\text{Área captación}}{\text{Volumen reactor}} \right) = 0.50 \left(\frac{\text{m}^2}{L} \right) \quad (35)$$

3.3 DESCRIPCIÓN DE LOS FOTORREACTORES CPC DE FLUJO CERRADO

Para la construcción del sistema de flujo cerrado, se partió de la relación de aspecto R dada por la ecuación 35. En éste caso, el CPC para el fototratamiento de las aguas residuales fenólicas, consta de un sistema de reacción (tubos), tanque de mezclado y mangueras de conexión y presenta un soporte transversal en el cual están sustentados los tubos de vidrio. La marca del material de vidrio en éste caso es SCHOTT DURAN® y las dimensiones son las siguientes:

Nombre reactor:	Sistema B-Reactor B.
Diámetro tubo:	1.0 cm.
Longitud tubo:	50 cm.
Longitud efectiva:	40 cm.
Volumen/tubo	39.26 cm ³ .
Volumen efectivo/tubo:	31.41 cm ³ .
Nro. Tubos:	16.
Volumen total (V_T):	1200 cm ³ .
Volumen reacción (V_R):	502 cm ³ .
Relación (V_R/V_T):	0.418.
Área captación (A_C):	3840 cm ² .
Relación (A_C/V_T):	3.2 (cm ² /cm ³).
Relación (A_C/V_R):	7.65 (cm ² /cm ³).



Figura 16. Circuito de flujo cerrado CPC en operación. Reactor B.

Con respecto a la construcción del reactor CPC se debe destacar:

1. Se trata de un sistema de reacción operando en flujo cerrado capaz de usar la radiación solar difusa y directa para el tratamiento fotocatalítico homogéneo de contaminantes.
2. El sistema es flexible, ya que puede manejar diversos contaminantes y puede ser acoplado a otros sistemas de tratamiento.
3. El reactor consta de los siguientes componentes:
 - Colector solar parabólico compuesto CPC.
 - Tanque de mezclado.
 - Bomba de recirculación peristáltica.
 - Radiómetro.
 - Soporte.
 - Mangueras. MASTERFLEX® 6424-82.

Los tubos se encuentran soportados en una plataforma fija con un ángulo de inclinación aproximadamente 20° (correspondiente a la latitud local) y orientado norte-sur sobre la azotea del edificio F de la Universidad Iberoamericana. Los experimentos se realizaron sobre una franja de horario fija que comprende desde las 11:00 AM hasta las 3:00 PM.

Durante las pruebas realizadas también se utilizó otro sistema de flujo cerrado tipo CPC denominado reactor C (ver figura 17), ésta vez, para el tratamiento de soluciones sintéticas de fenol (500 ppm) y de lixiviados maduros de relleno sanitario mediante procesos foto Fenton a pH ácido (pH=3). Las características de diseño y construcción del reactor son semejantes al descrito con anterioridad y por tal motivo sólo se presentan las relaciones de operación más importantes:

Nombre reactor:	Sistema C-Reactor C.
Diámetro tubo:	1.0 cm.
Longitud tubo:	50 cm.
Longitud efectiva tubo:	40 cm.
Volumen tubo	39.26 cm ³ .
Volumen efectivo:	31.41 cm ³ .
Nro. Tubos:	3.
Volumen total (V _T):	300 cm ³ .
Volumen reacción (V _R):	117.78 cm ³ .
Relación (V _R /V _T):	0.393.
Área captación (A _C):	720 cm ² .
Relación (A _C /V _T):	2.4 (cm ² /cm ³).
Relación (A _C /V _R):	6.11 (cm ² /cm ³).

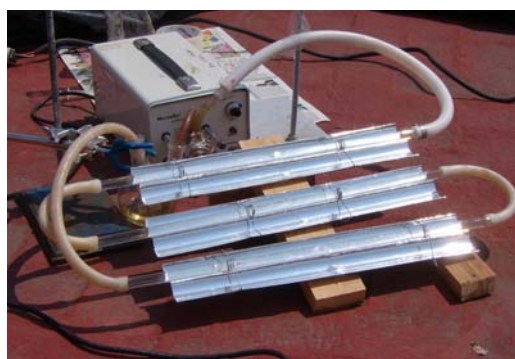


Figura 17. Circuito de flujo cerrado CPC (reactor C) para procesos foto Fenton en operación.

3.4 METODOLOGÍA DE LOS EXPERIMENTOS DE FOTOTRATAMIENTO

La secuencia que se expone a continuación fue aplicada en todos los experimentos realizados en el proyecto sin excepción. Se tienen una serie de variantes menores que son ajustadas de acuerdo a las necesidades del experimento.

1. Estandarización de los reactivos empleados durante la prueba. Para el caso del H₂O₂ se realizó mediante titulación volumétrica con KMnO₄ 0.1N (previamente estandarizado frente Na₂C₂O₄ por triplicado en medio ligeramente ácido a 60°C).
2. Preparación de la solución de contaminante (fenol) a tratar expresada en ppm (mg/L). La solución debe ser de preparación reciente y su concentración comparada frente a un blanco y testigo en HPLC.

3. A partir de la relación $[H_2O_2/\text{fenol}]$ requerida, calcular la concentración de peróxido en el reactor. La solución de peróxido se debe preparar con una anticipación de 15min y debe estar protegida de la luz.
4. Determinar la concentración de oxalato en solución a partir de la relación $[\text{oxalato}/\text{fenol}]$. Seguidamente determinar la concentración de hierro (III) en función de la relación $[\text{Fe}^{3+}/\text{fenol}]$. La solución de oxalato-Fe(III) debe ser protegida de la luz y de preparación reciente (preparada con 15 min. de anticipación a la prueba).
5. Adquisición de datos de radiación solar en el intervalo de tiempo comprendido entre las 10:00 AM hasta las 3:00 PM (franja promedio de trabajo recomendada debido a los valores elevados de radiación típicamente registrados).
6. Para el caso de las pruebas a escala batch (reactor A) la solución de fenol a tratar se prepara en un matraz aforado cubierto con papel aluminizado y se añade la concentración de oxalato-hierro (III) requerida; finalmente se añade el agente oxidante y se inyecta en los tubos de reacción y se exponen a la radiación solar. El tiempo de reacción inicia en el instante de exposición solar ya que en ausencia de luz la mezcla preparada no reaccionará de manera apreciable, se recomienda que el tiempo entre la mezcla y la exposición de los tubos sea inferior a 2 minutos.
7. Para el caso de las pruebas en el circuito de flujo (reactores B y C). La secuencia de operaciones implica mantener totalmente cubierto y en funcionamiento el sistema de captación solar (colector CPC-bomba-tanque de mezcla), seguidamente se debe añadir la solución de oxalato-hierro (III) o el hierro cero valente según el caso; posteriormente se añade el peróxido requerido y se descubren los paneles. La duración de la secuencia mencionada debe ser menor a 2 minutos.
8. El número de muestras, su volumen y espaciado temporal se realizó de acuerdo con las necesidades de la prueba y al tipo de reactor empleado. Se tomaron muestras de 1-2 ml cada 5-10-15 minutos durante 3 horas para pruebas de HPLC, peróxido residual, DQO, absorbancia y finalmente el efluente fue sometido a pruebas de toxicidad y biodegradabilidad. Las muestras tomadas para HPLC fueron diluidas 2:1 hasta un máximo de 4:1 con metanol en tubos portamuestra preparados con anticipación a la prueba para garantizar la extinción de la reacción. Las muestra tomadas para DQO y absorbancia fueron analizadas sin filtración previa, las demás muestras fueron filtradas con MILLIPORE® 22 μ m.
9. Análisis de muestras. Esta etapa incluye el análisis de concentración de fenol, benzoquinona, hidroquinona y ácidos orgánicos mediante HPLC bajo las condiciones establecidas para cada contaminante. Posteriormente es necesario cuantificar el grado de mineralización (pruebas DQO) de la muestra tratada en función del tiempo y la energía acumulada y el estudio de biodegradabilidad de la muestra preparando el efluente final obtenido para el análisis de DBO_5 .
10. El análisis de biodegradabilidad y toxicidad en pruebas tipo Fenton y foto Fenton requirió de un fuerte ajuste de pH. Para el caso de los sistemas FeOx a pH natural no se necesitó de preparación de la muestra.
11. Una vez comprobada la inocuidad de la muestra tratada para la planta de tratamiento de la Universidad Iberoamericana mediante las pruebas de remoción de fenol y subproductos, grado de mineralización y DBO_5 , la muestra fue eliminada.

3.5 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN ELECTROQUÍMICO

Para el desarrollo de las pruebas de tratamiento electroquímico de soluciones sintéticas de fenol se utilizaron dos tipos de reactores y tres tipos de electrodos dimensionalmente estables. En todos los casos fue necesario llevar a cabo una caracterización de los electrodos en condiciones batch (reactor D) mediante pruebas voltamperimétricas teniendo como característica común el uso de volúmenes fijos de solución (250 cm^3) y de electrolito soporte (Na_2SO_4 0.25 M).

Para la estabilización, caracterización y pruebas de tratamiento con electrodos DSA se procedió de la siguiente manera:

1. Preparación de una solución de electrolito soporte (Na_2SO_4 0.25 M, $\text{pH}=3$) en ausencia de contaminante y montaje de la celda electroquímica de tres electrodos (reactor D).
2. Conexión al potenciostato Gill AC (ACM Instruments) de cada uno de los electrodos de la celda. Electrodo de trabajo (ánodo), contraelectrodo de acero inoxidable SS-314 (cátodo) y electrodo de referencia (Ag/AgCl).
3. Aplicación de series de corrientes anódicas-catódicas (100-200 mA) durante tres horas a temperatura ambiente y en condiciones estancadas para garantizar la estabilización e hidratación del recubrimiento catalítico.
4. Realización de voltametrías a diferentes velocidades de barrido (expresadas en mV/s), para cada uno de los electrodos y determinación del potencial para la evolución de oxígeno de los electrodos a estudiar: Ti/SnO_2 , Ti/TaOx y electrodo de malla de Platino (caso sistema batch). Los barridos de voltaje se realizaron entre 0 y 1500 mV (ver figura 18 y 19).
5. Determinación de la corriente de trabajo expresada en (mA/cm^2) que conduzca a la remoción del contaminante problema a partir de pruebas de electrotratamiento de 5h duración para los electrodos de trabajo estudiados.
6. Puesta en marcha del reactor filtro prensa (reactor E) a partir de las condiciones operativas determinadas (densidad de corriente mA/cm^2).
7. El seguimiento del compuesto problema, los subproductos de degradación, temperatura y pH se llevo a cabo cada hora durante las cinco horas de tratamiento. Las muestras fueron previamente filtradas con MILLIPORE® $22\mu\text{m}$, guardadas en tubos portamuestras de 10 ml recubiertos con papel aluminizado y mezcladas con una solución de metanol (0.20 M) para extinguir cualquier reacción.

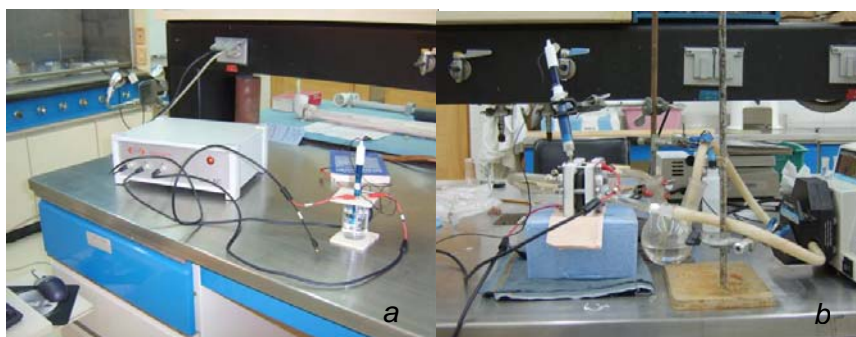


Figura 18. a) Caracterización voltamétrica de los electrodos. b) Filtro prensa en operación.

El reactor electroquímico consta básicamente de las siguientes partes:

1. Reactor filtro prensa.
2. Bomba peristáltica Masterflex Modelo 77200-52 COLE PARMER®.
3. Tanque de mezclado $V=250\text{ cm}^3$.
4. Electrodo de trabajo: Ti/SnO₂ Ti/TaOx.
5. Contraelectrodo: SS-314.
6. Electrodo referencia: Ag/AgCl.
7. Potenciostato Gill AC.
8. Computadora.

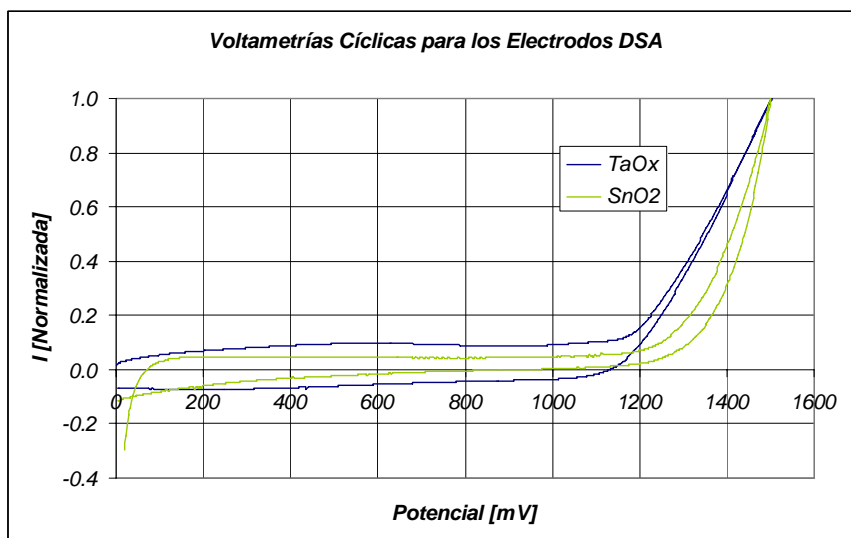


Figura 19. Voltametrías cíclicas para los electrodo DSA. (100 mV/s; Ag/AgCl; Na₂SO₄ 0.25M)

3.6 RECOLECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Una vez extraídas las muestras de todos los reactores se procedía a extinguir la reacción mediante el uso de un agente secuestrante de radicales libres (metanol 0.2 M). Para la determinación del peróxido remanente se usó metavanadato de amonio como se describe a continuación.

Las muestras recolectadas durante la experimentación fueron filtradas en MILLIPORE® (0.22 μm) y caracterizadas teniendo en cuenta los siguientes parámetros básicos:

- ✓ Temperatura (termométrica).
- ✓ pH (potenciometría).

Igualmente se realizaron una serie de pruebas adicionales orientadas al seguimiento del compuesto de interés así como a los productos de degradación generados durante el tratamiento.

1. Concentración de fenol mediante HPLC.
2. Concentración de intermediarios de degradación mediante HPLC.
 - ✓ Benzoquinona.
 - ✓ Hidroquinona.
 - ✓ A. Oxálico.
 - ✓ A. Succínico.

- ✓ A. Maléico.
 - ✓ A. Malónico.
3. Concentración de peróxido de hidrógeno residual (Espectrofotométrico).
 4. Demanda biológica de oxígeno (DBO₅).
 5. Demanda química de oxígeno (DQO).
 6. Toxicidad del efluente final (respirométrica).

3.6.1 DETERMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)

Para la determinación de la evolución de la degradación de fenol y de sus productos de degradación se usó HPLC. La cromatografía líquida tiene la capacidad de separar analitos que no son analizables por otras técnicas comunes de separación como la cromatografía de gases, fundamentalmente debido a sus características polares, térmicamente lábiles o de alto peso molecular. Los datos básicos de la columna y del equipo son los siguientes:

HPLC:	Waters modelo 2470.
Detector UV:	Alliance 2795.
Tipo columna:	C18.
Empaque:	SPHERISORB ODS2.
Tamaño partícula:	5 µm.
Longitud:	25 cm.
Diámetro interno:	0.46 cm.

Para el caso de la determinación de fenol la fase móvil usada fue una mezcla isocrática de acetonitrilo:agua (42/58) con una velocidad de flujo de 1 ml/min. La longitud de onda seleccionada para el detector UV fue de 270 nm. El volumen inyectado en todos los casos fue de 10 µL. la temperatura fue mantenida en 25°C. bajo esta condiciones el tiempo de retención del contaminante fue de 2 minutos aproximadamente. Se preparó una curva de calibración de fenol entre 100-800 mg/L, los datos de la regresión nos indican un valor de $R^2=0.999917$.

De igual forma, la detección de los intermediarios generados se realizó en la misma combinación de equipo-columna, pero la longitud de onda fijada en el detector UV fue de 210 nm. La fase móvil usada fue una mezcla isocrática de metanol:agua (20/80) con una velocidad de flujo de 1 ml/min. El volumen inyectado en todos los casos fue nuevamente de 10 µL. la temperatura fue mantenida en 25°C. bajo esta condiciones los tiempos de retención de los subproductos se muestran en la tabla 13.

Se preparó una curva de calibración para cada uno de los compuestos entre 100-400 mg/L, los datos del análisis de regresión se presentan en la tabla 13

Tabla 13. Datos generales HPLC

Compuesto	Tiempo de retención [min]	R ²
Benzoquinona	3.65	0.999961
Hidroquinona	2.286	0.998608
A. Oxálico	1.065	0.996456
A. Succínico	1.277	0.996711
A. Maléico	1.10	0.99900
A. Malónico	1.10	0.99900
Fenol	2.00	0.999917

La cuantificación de los ácidos maléico y malónico no fue posible debido a que tenían el mismo tiempo de retención, por tal razón se recomienda el uso de otra columna (C8) para garantizar la separación de los mismos.

3.6.2 DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) se define como una medición de la equivalencia en oxígeno del contenido de materia orgánica de una muestra que es susceptible de ser oxidada mediante un oxidante químico potente (APHA Standard Methods, 1995). La DQO en mg/L es la cantidad consumida de oxígeno en mg de O₂ por cada litro de muestra, en las condiciones de este método. Para calcular la demanda química de oxígeno, se debe calentar la muestra durante 2 horas con un oxidante potente, el dicromato de potasio. Los compuestos orgánicos oxidables reducen el ion dicromato (Cr₂O₇²⁻) en ion cromo (Cr³⁺) verde. La cantidad de Cr⁶⁺ restante se calcula mediante medición colorimétrica para la gama de 0-40 mg/L o de 0-150 mg/L. En el análisis colorimétrico de las gamas 0-1500 y 0-15000 mg/L se mide la cantidad de Cr³⁺ producida. El reactivo para DQO (vial) contiene también sales de plata y de mercurio. La plata es un catalizador y la sal de mercurio se utiliza para eliminar la interferencia del ion cloruro.

La curva de calibración se construyó con una disolución patrón de Ftalato ácido potásico (sustancia orgánica reductora), cuya DQO es bien conocida. Se usó el reactor DQO modelo 45600 como incubadora de baño seco para garantizar una temperatura constante de 150° C necesaria en el sistema de pruebas de Hach® para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). La curva de calibración se preparó en el rango siguiente: 50-800 mg/L con un R²=0.9998.

El procedimiento para la determinación de la DQO incluye:

1. Verter una alícuota de 2 ml de muestra tratada en un vial con reactivo para DQO Hach® con un rango de trabajo entre 0-1500 ppm.
2. Digestión de la muestra durante 2h a 150 °C
3. Enfriamiento de los tubos y lectura de la absorbancia incluyendo un blanco y una muestra testigo a 600nm en el espectrofotómetro.

El valor de la DQO, expresado como porcentaje entre el valor inicial de la muestra y el valor del efluente tratado fue usado para cuantificar el grado de mineralización, según se muestra en la siguiente ecuación:

$$\eta = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (36)$$

3.7 OTRAS METODOLOGÍAS ANALÍTICAS EMPLEADAS

Las lecturas de absorbancia en la región UV visible fueron obtenidas en un espectrofotómetro UV Visible modelo Cary 50 CONC de VARIAN Inc. utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico. El pH de todas las muestras fue determinado mediante lectura directa en un potenciómetro con las siguientes características:

Tabla 14. Datos básicos del potenciómetro Conductronic pH 130.

Funciones	pH, mV °C	
Rangos	pH: mV: °C:	-2.000 a 16.000 pH ±1999.9 mV -50 a 150 °C
Resolución	pH: mV: °C:	0.001 pH 0.1 mV 0.1 °C
	pH	±0.005 pH
Precisión	mV °C:	±0.2 mV ±0.5 °C

Fuente: Instrumentos científicos conductronic.

En todos los casos se realizaron calibraciones con soluciones búfer estándar en dos niveles de pH (4 y 7).

3.7.1 DETERMINACIÓN DE LA DBO₅

La Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) mide la cantidad de oxígeno usado en la estabilización de la materia orgánica carbonácea por acción de los microorganismos en condiciones de tiempo y temperatura especificados (generalmente cinco días y 20 °C). Mide indirectamente el contenido de materia orgánica biodegradable. El procedimiento se utiliza para calcular las necesidades relativas de oxígeno de las aguas residuales, los efluentes y otras aguas contaminadas para ser degradadas biológicamente. Los microorganismos utilizan el oxígeno que hay en el agua para oxidar mediante un proceso bioquímico la materia contaminante, que es su fuente de carbono (Lopes de Morais, 2005).

La determinación se realizó mediante el sistema desarrollado por VELP Scientific que consta de un microprocesador, para la determinación del DBO mediante la técnica manométrica. El sensor se coloca directamente sobre la botella que contiene la muestra, donde el transductor de presión, controlado por microprocesador, convierte la lectura directamente en el valor de DBO (figura 20).

El sensor memoriza automáticamente 5 valores de DBO en intervalos de 24 horas, igualmente es también posible observar la lectura directa del DBO en cualquier momento, aún después de los cinco días de la prueba convencional.



Figura 20. Sensor para DBO₅ VELP Scientific.

3.7.2 PREPARACIÓN DE LA PRUEBA DE DBO₅ Y DE TOXICIDAD RESPIROMÉTRICA

Los lodos activados para las pruebas de DBO₅ y de toxicidad respirométrica fueron extraídos de la planta de tratamiento de la Universidad Iberoamericana. Dichos lodos fueron sometidos a un pretratamiento con una solución de NaCl (0.9% peso) para evitar el choque osmótico. El procedimiento fue el siguiente (Lopes de Morais, 2005):

1. Extracción de 2L de lodos activados de la planta de tratamiento y sedimentación de los mismos durante 30 minutos. En éste caso, el sobrenadante es descartado y se conservan los lodos sedimentados.
2. Los lodos sedimentados son sometidos a lavados con la solución salina mencionada, agitados durante 10 minutos (agitador magnético Thermolyne modelo SP 18425) y nuevamente sedimentados. El procedimiento lleva a cabo tres veces.
3. Finalmente los lodos activados sedimentados son sometidos a una fuerte aireación durante 24 horas.



a) Extracción del lodo.



b) Aireación.

Figura 21. Preparación del inóculo. a) Etapa de extracción del lodo. b) Etapa de Aireación.

3.7.3 DETERMINACIÓN DE LA DBO₅

La metodología empleada para la determinación de la DBO₅ fue la siguiente:

1. Extracción de un volumen de muestra tratado determinado (50-75-100 ml) y ajuste del pH en el rango comprendido entre 6.8-7.5 con HCl (0.1N) o NaOH (0.1N) según sea necesario.
2. Preparación de la solución de nutrientes A, B y C. El procedimiento es el siguiente:

Solución A:

Pesar 0.025 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y diluir en un recipiente de color ámbar de 100 ml.

Solución B:

Pesar 2.75 g de CaCl_2 y diluir en un recipiente de color ámbar de 100 ml.

Solución C:

Pesar 2.25 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ y diluir en un recipiente de color ámbar de 100 ml.

Solución D (solución amortiguadora):

Pesar: 3.34 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

0.85 g de KH_2PO_4

2.17 g de K_2HPO_4

0.17 g de NH_4Cl

Finalmente diluir en un recipiente de color ámbar de 100 ml.

3. Por cada 100 ml de agua de dilución añadida a las botellas, agregar 0.15 ml de las soluciones (A, B y C) y finalmente agregar 5 ml de lodos previamente aclimatados. El sensor debe ajustar perfectamente en la botella para evitar errores durante la medición.
4. En cada prueba debe realizarse un blanco, que es una muestra que contiene únicamente agua de dilución y lodos, con el objetivo de determinar el consumo de oxígeno debido a la respiración endógena de los microorganismos.
5. El valor de la DBO₅, se calcula a partir de la diferencia de las lecturas entre las botellas con muestra tratada y las que contienen los blancos.

3.7.4 PRUEBA DE TOXICIDAD DEL EFLUENTE: MÉTODO RESPIROMÉTRICO

Los ensayos biológicos son herramientas de diagnóstico adecuadas para determinar el efecto de agentes físicos y químicos sobre organismos de prueba bajo condiciones experimentales específicas y controladas. Estos efectos pueden ser tanto de inhibición como de magnificación, evaluados por la reacción de los organismos, tales como muerte, crecimiento, proliferación, cambios morfológicos, fisiológicos o histológicos. Por tanto, la toxicidad será la capacidad de una sustancia para ejercer un efecto nocivo sobre un organismos o la biocenosis, y dependerá tanto de las propiedades químicas del compuesto como de su concentración, según sea la duración y frecuencia de la exposición al tóxico, y su relación con el ciclo de vida del organismo; las pruebas podrán ser de tipo agudo o crónico (Lopes de Morais, 2005).

Los ensayos de toxicidad realizados fueron de corto plazo, en los cuales se mide la tasa de consumo de oxígeno por un periodo de 20 minutos. El método se basa en la medición de la tasa de consumo (endógena y exógena) de oxígeno en microorganismos no aclimatados (Lopes de Morais, 2005). El procedimiento consta en los siguientes pasos:

1. Saturación de los lodos activados pretratados con oxígeno (hasta 8-9 mg/l) en un erlenmeyer de 250 cm³. El procedimiento de pretratamiento de los lodos se describió en la prueba de DBO₅.
2. Agregar en el recipiente de pruebas (60 cm³) 10 ml de lodos pretratados y la concentración de muestra pertinente hasta ajustar la concentración del contaminante específica. Finalmente aforar con solución de nutrientes.
3. Monitoreo del oxígeno disuelto cada dos minutos mediante el medidor de oxígeno disuelto YSI modelo 50B (sonda modelo YSI 5905) durante un periodo de 20 minutos.
4. Determinación de la tasa de consumo mediante regresión lineal de los datos obtenidos anteriormente en función del tiempo.
5. El experimento usado como blanco (prueba de control usando únicamente lodo) fue considerado como la tasa de consumo endógena del sistema.

3.7.5 CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO RESIDUAL EN EL EFLUENTE TRATADO

La concentración residual de H₂O₂ en el efluente tratado fue determinada mediante espectrofotometría usando NH₄VO₃ (metavanadato de amonio) a una longitud de onda de 446nm (Oliveira et al., 2001; Nogueira et al., 2005), dada la gran absorción de ion vanadato en medio ácido. Las curvas de calibración respectivas fueron realizadas a partir de soluciones acuosas de H₂O₂ en un intervalo de concentraciones entre 20-160 mg/l con un R²=0.99992. Previamente se estandarizó la solución base de peróxido usando como agente oxidante fuerte KMnO₄ (0.1N) en solución ácida.

La solución de metavanadato se preparó de la siguiente forma:

1. Pesar 1.17 gr. de metavanadato de amonio.
2. Mezclar el metavanadato de amonio en un vaso de precipitados de 200 ml con 5.56 ml de ácido sulfúrico concentrado y diluir (cuidadosamente) hasta 100ml.
3. Preparar los viales para la determinación de peróxido añadiendo 2 ml de solución de metavanadato en 4-8 ml de agua destilada y añadir 1 ml de muestra problema.
4. Determinar la concentración residual de peróxido mediante lectura espectrofotométrica a 446 nm.

3.7.6 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA TOTAL INCIDENTE SOBRE EL REACTOR

La energía solar, está constituida por la porción de la luz que emite el sol y que es interceptada por la tierra. La constante solar, es decir la intensidad media de radiación medida fuera de la atmósfera en un plano normal la radiación es aproximadamente 2260 W/m². La intensidad de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra se reduce por varios factores, entre ellos, la absorción de la radiación en intervalos de longitud de onda específicos, por los gases de la atmósfera, dióxido de carbono, ozono, etc., por el vapor de agua, por la difusión atmosférica por la partículas de polvo, moléculas y gotitas de agua, por reflexión de las nubes y por la inclinación del plano que recibe la radiación respecto de la posición normal de la radiación¹.

¹ Sistema de Información Ambiental – SIMA imeca@simacom.mx

Como se puede notar, el tiempo de tratamiento en minutos no resulta riguroso como variable de entrada para determinar la degradación de los contaminantes, dado que se trata de un proceso mediado por radiación solar natural, es deseable determinar el grado de avance del proceso en función de la energía captada por el sistema. La energía captada durante las pruebas se puede determinar a partir de la siguiente ecuación (Blanco et al., 2003) que relaciona el área de captación, el volumen de reacción y la radiación incidente (W/m^2).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t \times \overline{UV}_{g,n} \times \frac{A_{colector}}{V_{Total}} \quad (37)$$

Donde:

- Δt : Tiempo de muestreo.
 A_{colec} : Área captador en $[m^2]$.
 V_{colec} : Volumen de reacción en $[m^3]$.
 $UV_{g,n}$: Radiación incidente $[W/m^2]$.

El valor de la energía incidente fue determinado mediante un piranómetro (Kipp Zonen®) que es un radiómetro diseñado para medir flujos radiantes en rangos de 200-2800 nm. El equipo de medición está ubicado en la azotea del edificio F.



Figura 22. Piranómetro Kipp Zonen

La tabla 15 muestra los datos de salida de la hoja de cálculo CPC1 usada para determinar la energía total acumulada mediante la ecuación 36.

Tabla 15. Datos de salida hoja de cálculo CPC1 en Excel

Tiempo [min]	Radiación Inc. [W/m ²]	Q _{uv,n} [kJ/l] Total	Q _{uv,n} [kJ/l] UV	Fenol [ppm]
0	780	0	0,000	184,24
5	800	1,991	0,179	144,5
10	814	4,017	0,362	108,09
15	832	6,088	0,548	77,03
20	835	8,166	0,735	50,3
25	835	10,244	0,922	28,79
30	852	12,365	1,113	12,81
35	887	14,572	1,312	2,62
40	905	16,825	1,514	0

3.8 DISEÑO DE LAS PRUEBAS Y DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LAS PRUEBAS DE FOTOTRATAMIENTO (REACTORES A-B-C)

Para lograr una comprensión del proceso de fototratamiento de soluciones sintéticas de fenol se plantearon una serie de pruebas con el objetivo de conocer los parámetros más importantes de operación en sistemas FeOx-H₂O₂. Las pruebas se desarrollaron en los reactores A (batch) y las mejores condiciones de operación fueron evaluadas en los reactores B y C (reactores batch de flujo cerrado). La secuencia experimental es la siguiente:

1. Determinación de las condiciones operativas en los reactores A, para una concentración fija de fenol (200 ppm) a pH natural (5.5) en condiciones de reacción no isotérmica y a temperatura ambiente. Dicho estudio es necesario, debido a que en la literatura disponible no se reportan condiciones de operación para los sistemas propuestos. Los parámetros a estudiar se incluyen a partir del punto 2.
2. Efecto de la concentración de K₂C₂O₄/Fe³⁺ en la eficiencia de degradación del contaminante problema. En todos los casos se mantuvo constante la concentración de hierro (20 ppm) y se estudió el efecto del agente complejante a partir de la evaluación de las siguientes relaciones [mg/mg].
 1. K₂C₂O₄/Fe³⁺: 15.
 2. K₂C₂O₄/Fe³⁺: 25.
 3. K₂C₂O₄/Fe³⁺: 50.
 4. K₂C₂O₄/Fe³⁺: 100.

Las pruebas se realizaron en ausencia de agente oxidante con una duración de dos horas en todos los casos y usando 200 ppm de fenol.

3. A partir del mejor resultado obtenido en la sesión experimental anterior (numeral 2) se procedió a estudiar el efecto del agente oxidante en la velocidad de degradación del fenol (200 ppm), bajo las siguientes condiciones: pH natural (5.5) en condiciones de reacción no isotérmica y a temperatura ambiente. Las concentraciones de peróxido a estudiar fueron las siguientes:

- 1 0 ppm (en ausencia de peróxido)
- 2 132 ppm.
- 3 264 ppm.
- 4 527 ppm.
- 5 747 ppm.
- 6 1054 ppm.

La duración aproximada de las pruebas de fototratamiento fue de dos horas en todos los casos.

4. Estudio del efecto de la concentración de fenol (630 ppm) en la velocidad de degradación a partir de las relaciones operativas obtenidas en los numerales 2 y 3, bajo las siguientes condiciones: pH natural (5.5) sistema no isotérmico y temperatura ambiente.
5. Evaluación de las condiciones óptimas obtenidas (relación: $K_2C_2O_4/Fe^{3+}$, fenol/ H_2O_2) de operación para las siguientes concentraciones de fenol:

- 1 200 ppm
- 2 400 ppm.
- 3 600 ppm.
- 4 800 ppm.

Bajo las siguientes condiciones de operación: reactor A, pH natural (5.5,) sistema no isotérmico y a temperatura ambiente. La duración de las pruebas en todos los casos fue de dos horas.

6. Evaluación de las condiciones óptimas de operación obtenidas para los sistemas de reacción batch estancados (reactor A) en sistemas batch de flujo cerrado (reactores B y C) a una concentración de fenol de 200 mg/L.
7. Evaluación de las condiciones óptimas de operación obtenidas para los sistemas de reacción batch estancados mediados con ferrioxalato (reactor A) en sistemas batch de flujo cerrado (reactor C) a pH ácido en procesos foto Fenton usando como catalizador hierro cero valente Fe^0 . Como complemento a estas pruebas se procederá a estudiar los procesos tipo foto Fenton (reactor A) a pH ácido (3) usando como catalizador Fe^{3+} . Las pruebas con hierro cero requieren la exploración de 3 niveles en la concentración de catalizador (Fe^0) y el uso de la mejor relación de oxidante/contaminante determinada para el caso de los procesos mediados con $FeOx-H_2O_2$.
 - a. Nivel 1: 2.0 g hierro cero.
 - b. Nivel 2: 0.1 g hierro cero.
 - c. Nivel 2: 0.05 g hierro cero.
8. Las pruebas preliminares de tratamiento incluyen la operación de un sistema adicional batch para pruebas mediadas con reactivo Fenton y Ferrioxalato en la oscuridad, el sistema denominado RO es un matraz aforado de 250 ml de capacidad recubierto con papel aluminizado para garantizar la ausencia de radiación y con el objetivo de valorar la eficiencia de dichos procesos bajo diferentes condiciones operativas.
9. Evaluación de los procesos avanzados de oxidación (foto Fenton y mediados con ferrioxalato/ H_2O_2) en la degradación de un lixiviado maduro de relleno sanitario (reactor B).

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

El objetivo del capítulo es hacer la presentación y discusión de los resultados obtenidos para el tratamiento de soluciones sintéticas de fenol mediante procesos avanzados de oxidación de tipo fotoquímico y electroquímico.

Los procesos fotoquímicos a estudiar se caracterizan por el uso de complejos tipo ferrioxalato y peróxido de hidrógeno para la compatibilización del efluente en condiciones próximas a la neutralidad mediante el uso de radiación solar natural. Adicionalmente se estudiarán en una serie de experimentos tipo foto Fenton en condiciones de acidez el efecto de dos diferentes fuentes de catalizador: hierro (III) y hierro cero valente en el grado de degradación del contaminante seleccionado.

Para el caso de los procesos electroquímicos, se analizará el efecto de la densidad de corriente y del tipo de electrodo en la velocidad de degradación de fenol en condiciones de flujo en un reactor tipo filtro prensa.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS EN EL TRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN FOTOASISTIDOS

Parece evidente a partir de la revisión teórica de los procesos biológicos que estos resultan muy eficientes en el tratamiento de aguas residuales de tipo urbano e industrial que contengan principalmente materia orgánica biodegradable. El proceso de tratamiento biológico se ve severamente afectado por la presencia de compuestos xenobióticos y por las grandes fluctuaciones en la concentración de los mismos durante el ciclo de operación del proceso de tratamiento. Si bien, la toxicidad del fenol es inferior en comparación con otros compuestos orgánicos, una elevada concentración puede reducir o incluso eliminar la capacidad de degradación de los lodos activados de una planta de tratamiento municipal.

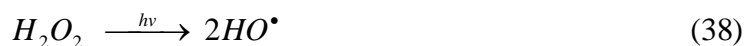
Dado que para un mismo proceso productivo, se pueden presentar diferentes alternativas tecnológicas, el agua residual de cada proceso instalado puede presentar características que hacen notablemente diferentes. Por lo tanto, la serie de etapas requeridas para completar su tratamiento puede ser igualmente diferente en lo que hace referencia a las operaciones de acondicionamiento del influente y al tipo de proceso requerido.

Puesto que, el trabajo de investigación se enfocó hacia el estudio de aguas residuales biorecalcitrantes de concentración media alta de fenol y en condiciones de neutralidad, se tiene según la figura 16, que una solución preliminar para éste problema se debe abordar evaluando el desempeño de los complejos tipo ferrioxalato en la capacidad de destrucción del contaminante.

Los compuestos aromáticos se caracterizan por una fuerte absorción de radiación a longitudes de onda menores a 300 nm, en el caso del fenol, se presentan dos puntos de fuerte absorción (220 y 280 nm aproximadamente) (ver figura 17), por lo tanto existiría una competencia por la energía incidente sobre el reactor que sería utilizada para la fotólisis de la molécula en un principio y en la generación del radical hidroxilo para la degradación de la materia orgánica.

Como se mencionó, el fenol absorbe fuertemente a menos de 300nm, lo cual implica inicialmente el uso de radiación UV-B (280-315 nm) en el proceso fotocatalítico, asimismo, la radiación UV-C (100-280 nm) no resulta útil en el proceso de degradación, ya que es detenida en las capas superiores de la atmósfera. La radiación UV incidente representa menos del 8% (3.5-8%) de la energía incidente, mientras que la radiación visible representa al menos el 35% de la energía total generada por el sol (Safazadeh-Amiri et al., 1997). El uso de FeOx-H₂O₂ en un principio conduce a un mejor aprovechamiento del espectro solar, ya que puede aprovechar longitudes de onda entre 400-600nm.

Dado que los reactores estudiados fueron fabricado con vidrio PYREX®, se espera que la degradación del fenol mediada por radiación UV-H₂O₂ sea despreciable, ya que éste tipo de material absorbe prácticamente toda la radiación menor a 300 nm y la reacción de fotólisis del peróxido que se muestra en la ecuación 37 se lleva a cado de manera eficiente principalmente a 254 nm (Legrini, 1993; Blanco et al., 2003; Momani, 2003; Rodríguez, 2003).



Otra cuestión de interés es la necesidad de operación en condiciones de neutralidad, que presenta un problema notable en el campo operativo, ya que como se aprecia en la figura 18 el hierro (III) es prácticamente insoluble en condiciones cercanas a la neutralidad. La limitante anterior conduce a condiciones de operación a pH inferior a 4, ya que pH cercanos a 7 se produce la precipitación del hierro en forma de hidróxido férrico Fe(OH)₃ principalmente. Los procesos Fenton con Fe³⁺ o Fe²⁺ en condiciones acidez o de neutralidad presentan porcentajes de mineralización en el rango de 40-60%, valores que son muy inferiores a los reportados en literatura para procesos asistidos con radiación solar en condiciones de acidez, que por lo

general superan el 90% de mineralización en 2h de tratamiento (Rodríguez, 2003; Momani, 2003).

De cualquier forma, un sistema de tratamiento avanzado de oxidación debe cumplir con las siguientes restricciones para ser considerado eficiente en la eliminación de un contaminante (Parra, 2001; Sarria, 2003; Blanco et al., 2003):

1. Eliminación total (mineralización) o por lo menos reducción de la concentración del contaminante objetivo hasta un nivel tal que reduzca su toxicidad sobre sistemas de tipo biológico convencionales.
2. Eliminación de los subproductos de degradación que puedan presentar algún nivel de toxicidad sobre sistemas biológicos. Se ha encontrado en algunos casos, que los productos de degradación generados en el tratamiento de compuestos aromáticos mediante procesos avanzados de oxidación puede generar compuestos más tóxicos que los presentes inicialmente (Mijangos et al., 2006).
3. Eliminación de reactivos para el fototratamiento que puedan causar algún nivel de inhibición en sistemas biológicos de postratamiento. (inhibidores de aceptores de electrones como el H_2O_2 , Sarria, 2003)

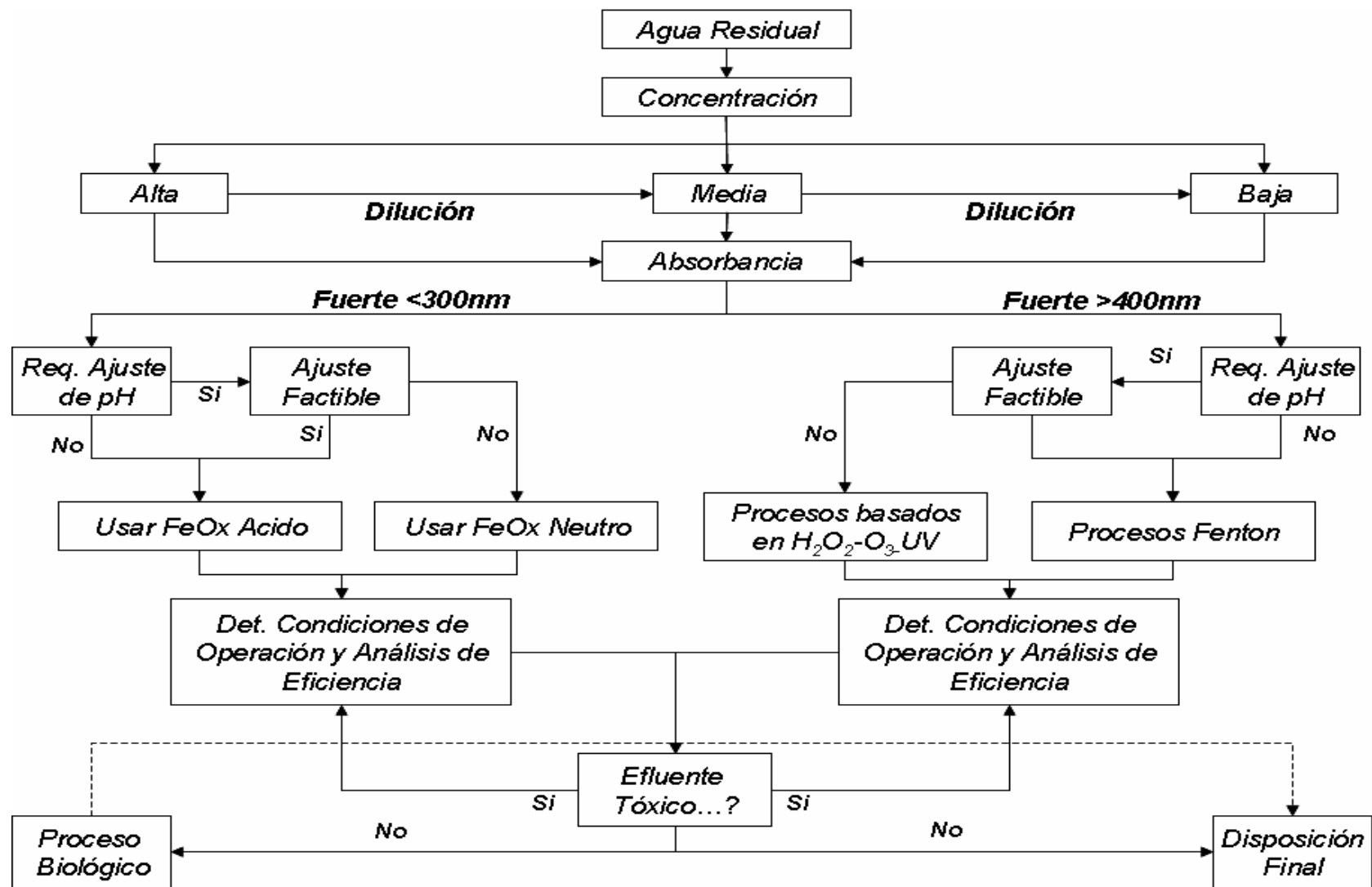


Figura 16. Esquema para la selección de procesos asistidos por radiación solar natural.

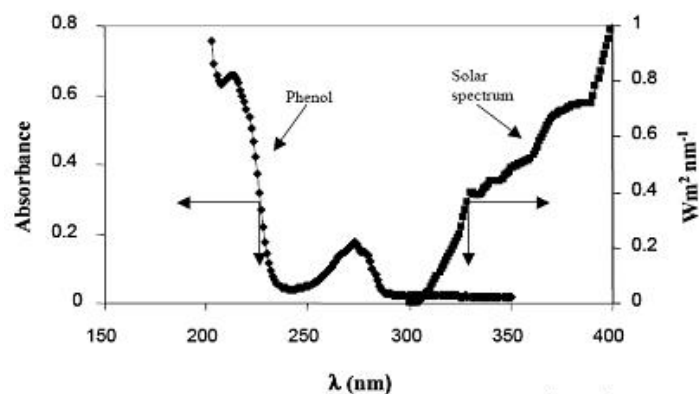


Figura 17. Espectro de absorción Uv-visible para el fenol.

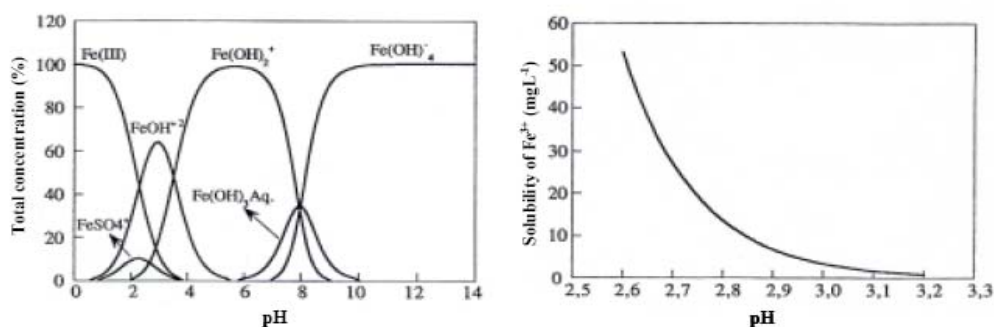


Figura 18. Especiación del hierro (III) en función del pH. Fuente: Rodríguez, 2003

4.1 TRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN A PH NATURAL ASISTIDOS CON FEOX/H₂O₂.

Una característica bastante común en los trabajos reportados en literatura para procesos asistidos con radiación solar natural (ver tabla 11), es el uso de concentraciones muy bajas de contaminante (menos de 200 ppm de fenol y pH ácido), lo anterior deja un campo interesante de investigación, ya que en condiciones próximas a la neutralidad y en concentraciones superiores a las 200 ppm no se encuentran reportes hasta la fecha. Las condiciones estudiadas corresponden a los valores encontrados en cuerpos de agua reales y a los efluentes de algunas de las industrias en la República Mexicana.

Los tratamientos fotoquímicos estudiados aquí buscan de alguna manera analizar el impacto de fuertes cargas de contaminantes orgánicos en la eficiencia de degradación y en la generación de subproductos de proceso. Un contaminante en bajas concentraciones presenta una alta degradación de manera casi independiente del método aplicado y por tal motivo no es una referencia adecuada para el estudio de remoción de contaminantes de tipo industrial.

El análisis del proceso fotocatalítico propuesto (mediado por FeOx-H₂O₂) a pH natural comienza con una comparación con los resultados reportados en la literatura a pH ácido (pH=3) para el mismo contaminante. Se debe reconocer que los procesos Fenton y foto Fenton a pH ácido conducen a buenos desempeños en lo que hace referencia a la eliminación del contaminante problema y a la eliminación de los compuestos intermediarios en el tratamiento de compuestos aromáticos (Blanco et al., 2003; Momani, 2003; Rodríguez, 2003).

Igualmente se debe notar que no todos los efluentes de un proceso pueden sufrir un cambio marcado de pH sin presentar alguna consecuencia negativa para los sistemas de tratamiento instalados. Por tal razón, éste trabajo se orientó al estudio de los procesos avanzados de oxidación en condiciones próximas a la neutralidad.

4.1.1 DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

La eficiencia del proceso de degradación del fenol mediante los procesos avanzados de oxidación propuestos en éste trabajo se puede ver afectada principalmente por:

1. Efecto de la radiación en la fotólisis del contaminante. Una molécula absorbe energía, dando lugar a un estado excitado electrónicamente; a través de dicho estado puede sufrir una serie de procesos de transformación química.
2. Fotodegradación indirecta del contaminante. Mediante la generación de especies oxidantes como los radicales: HO^\bullet , $\text{CO}_2^{\bullet-}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ y HO_2^\bullet generados a partir de procesos mediados por $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$, y por radicales HO^\bullet generados por sistemas tipo foto Fenton o Fenton tradicional.
3. Presencia de compuestos conocidos como mediadores redox, que son moléculas capaces de afectar la velocidad del proceso de degradación de compuestos orgánicos (actuando como portadores de electrones).

Como se mencionó con anterioridad, el proceso de fotólisis del contaminante y del peróxido podrían desprejarse en la experimentación realizada debido principalmente al material de construcción de los reactores que hace un corte (absorción) de la energía incidente de menos de 300 nm. Para corroborar lo anterior, se realizaron dos pruebas de fototratamiento de fenol a pH natural (pH=5.6) mediante radiación solar (en ausencia de peróxido) durante 3h, las cuales mostraron que la concentración del fenol (600 ppm) permanecía invariable durante el tratamiento. Por tal razón se presentan como medios viables de reacción las rutas relacionadas con los procesos Fenton, foto Fenton y $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$.

Para el caso de caso de sistemas Fenton (Fe^{2+} y Fe^{3+}), foto Fenton (Fe^{2+} y Fe^{3+}) y $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$, en presencia de radiación y a pH ácido, resulta evidente que se generarán de manera conjunta los radicales hidroxilo responsables de la degradación de los contaminantes presentes. Para el caso de condiciones próximas a la neutralidad el hecho anterior, no resulta tan evidente, ya que la serie de reacciones fotocatalíticas implican la producción de hierro (III) que es una especie insoluble en estas condiciones. Por tanto, se espera que sea el sistema mediado por $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ y los procesos Fenton (Fe^{2+}) y foto Fenton (Fe^{2+}) los principales generadores de radicales. Atendiendo a los resultados presentados por (Kwan et al., 2003; Yoon et al., 2004; Yoon et al., 2005;), el oxalato formará complejos con los iones hierro presentes reduciendo al menos en un principio la reacción tipo Fenton y foto Fenton asistida con (Fe^{2+}).

Para comprobar el hecho anterior, y a la vez determinar la importancia de la radiación solar en los procesos mediados con complejos tipo $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en la degradación de fenol, se realizaron las siguientes pruebas en presencia ausencia de radiación solar. Se partió de una solución de fenol de 500 ppm a pH natural, con las siguientes relaciones operativas ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}=5,5$ y $\text{oxalato}/\text{fenol}=1,5$). La solución preparada fue mantenida en la oscuridad en un matraz de 250 ml (reactor RO) cubierto con papel aluminizado y ubicado en la campana de extracción del laboratorio de electroquímica y corrosión de la UIA, una hora después se tomó una muestra de la solución inicial y se sometió a fototratamiento en los reactores A. La prueba realizada en la oscuridad presentaba una degradación despreciable del contaminante aún después de tres horas de tratamiento (ver figura 19), lo que comprueba la fuerte complejación del hierro y la inhibición de la reacción tipo Fenton. Asimismo, la prueba mediada con radiación solar logró eliminar en un 100% el fenol durante los primeros 60 minutos como se observa en la figura 19, alcanzando a su vez una mineralización del 88% en el mismo periodo de tiempo.

Lo anterior nos indica que mientras exista oxalato en solución, el proceso de generación de Fe^{2+} , es realizado vía ferrioxalato principalmente dada la fuerte complejación con el hierro,

seguidamente los procesos tipo Fenton y foto Fenton mediados con Fe^{2+} serán responsables en alguna medida de la degradación de los contaminantes presentes. La presencia de Fe^{2+} o Fe^{3+} en solución, capaz de llevar a cabo un proceso tipo Fenton es limitada en ausencia de radiación solar en presencia de oxalato, como se puede apreciar en la figura 20, la concentración de peróxido permanece prácticamente invariable en la fase oscura, pero decrece rápidamente en presencia de radiación solar.

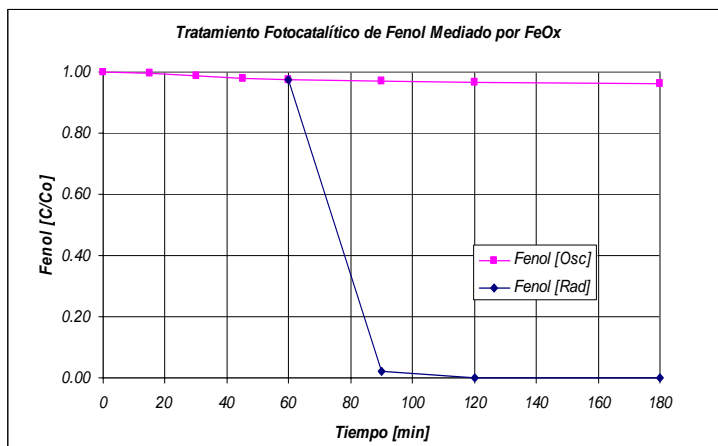


Figura 19. Evolución normalizada de la concentración de contaminante en función del tiempo de tratamiento.

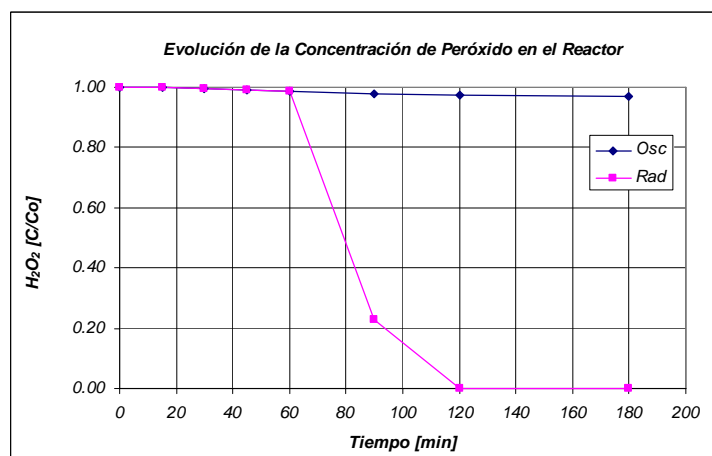


Figura 20. Evolución normalizada de la concentración del H_2O_2 en función del tiempo de tratamiento.

La presencia de intermediarios de tipo quinónico, ha demostrado tener importancia en la velocidad de degradación de compuestos aromáticos, como lo demuestran los trabajos de Pignatello et al., (1997), Cervantes, (2002), Van der Zee, (2002) y Mijangos et al., (2006). En dichos trabajos, se comprueba el efecto favorable de tales intermediarios en la reducción del hierro (Fe^{3+} a Fe^{2+}), que en ausencia de peróxido y oxalato serían las etapas limitantes de la reacción de degradación. Adicionalmente, los compuestos orgánicos pueden actuar como ligandos (L) los cuales pueden inducir las siguientes reacciones (Pignatello et al., 1997), ver adicionalmente la figura 6 del capítulo uno:

1. Fotólisis de ligandos Fe-aromático.
2. Formación de especies altamente reactivas (complejos oxo y peroxo).
3. Generación de radicales libres.

Mijangos et al., (2006) menciona que los compuestos aromáticos (o-,p- benzoquinona) generados durante la reacción Fenton son altamente coloreados y pueden reaccionar con quinonas generando quinhidronas que igualmente podrían actuar como mediadores redox. Asimismo, la fuerte coloración que se observa dentro de los primeros minutos de fototratamiento puede estar relacionada con la formación de complejos de coordinación tipo: anillo aromático-hierro (ver figura 13).

4.2 PRUEBAS PRELIMINARES DE FOTOTRATAMIENTO DE FENOL. DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN OXALATO/HIERRO

En todas las pruebas de fototratamiento estudiadas (FeOx-H₂O₂, Fenton y foto Fenton) se usaron concentraciones que implicaban de dos veces hasta un máximo de siete veces la concentración reportada en literatura para el caso de procesos mediados con FeOx-H₂O₂. Las pruebas fueron realizadas de julio de 2006 hasta julio de 2007 en la Universidad Iberoamericana (Azotea edificio F) de las 10:00 AM hasta las 3:00 PM.

Debido a la gran variedad de relaciones reportadas en la literatura (tabla 16) para diversos contaminantes en el tratamiento fotocatalítico mediado por FeOx-H₂O₂, se procedió inicialmente a determinar las condiciones de operación que garantizaran la remoción del contaminante de trabajo. La primera relación a estudiar fue:

- ✓ Efecto de la relación K₂C₂O₄/Fe³⁺.

Las condiciones operativas se resumen a continuación:

Reactor de trabajo:	A
Concentración fenol:	200 ppm.
Concentración Fe ³⁺ :	20 ppm.
Concentración H ₂ O ₂ :	0.0 ppm.
pH:	Natural (5.5 aprox. en todas las pruebas).
Tiempo de reacción:	2h.

Tabla 16. Condiciones operacionales para tratamientos mediados con FeOx-H₂O₂.

Compuesto	Concentración [ppm]	Relación oxalato/hierro	Relación H ₂ O ₂ / Compuesto	Remoción [%]	Autor
2,4-D	2.21	3.94	0.0	100	Yoon et al., 2005
2,4-D	221	29.64	0.153	73.6	Chu et al., 2003
1,4-dioxano	100	6.9	20	>98	Safarzadeh-Amiri et al., 1997
Benceno	10	6.75	50	>99.0	Safarzadeh-Amiri et al., 1997
Tolueno	10	6.75	50	>92.0	Safarzadeh-Amiri et al., 1997
Xileno	10	6.75	50	>92.0	Safarzadeh-Amiri et al., 1997
Atrazina	0.5µM	17.78	0	>99.5	Sulzberger et al., 1999
Fenol	47	-	5.78	100.0	Nogueira et al., 2000

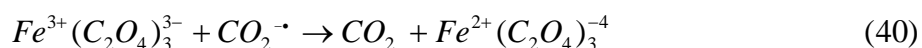
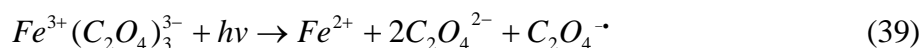
Los resultados de las pruebas se muestran a continuación:

Tabla 17. Efecto de la relación Oxalato/Fe³⁺ la remoción de fenol mediante fototratamiento en colectores tipo CPC (Reactor A).

Prueba	Relación Oxalato/Fe ³⁺	Relación Oxalato/fenol	Remoción de fenol [%]
1	0	0	0
2	8	0.8	0-2
3	15	1.5	6-15
4	25	2.5	7-12
5	50	5.0	10-15
6	100	10.0	8-15

A los datos reportados en la tabla 17, debemos añadir que la coloración del efluente fue bastante oscura (figura 21), por lo que se espera que el fenol no halla sido degradado a estructuras más simples como ácidos orgánicos. Teniendo en cuenta lo expuesto por Pignatello et al., (1997), Cervantes, (2002), Van der Zee, (2002) y Mijangos et al., (2006) el componente ha sido transformado a estructuras más tóxicas como quinonas, benzoquinonas, quinhidronas y complejos de coordinación.

Se espera que relaciones elevadas de oxalato/Fe³⁺, generen grandes cantidades de Fe²⁺ y de especies como: CO₂^{•-}, O₂^{•-}, HO₂[•], H₂O₂ y HO[•] como lo indican las siguientes relaciones:



En éste punto es digno de mencionar una vez más el efecto complejante que ejerce el oxalato sobre el hierro, por lo cual, el hierro permanecerá básicamente en forma de complejo y no estará disponible para las reacciones 42 y 43, que también involucran la generación in situ de peróxido de hidrógeno para reaccionar en un mecanismo tipo Fenton o foto Fenton. Se puede pensar bajo estas circunstancias que el exceso de oxalato actuaría como secuestrante del hierro en solución (ver experimentos 5 y 6 en la tabla 17).

Para el caso de la prueba realizada en ausencia de oxalato (prueba 1), podemos notar que el Fe³⁺, en solución no conduce a la degradación del fenol las siguientes razones: el hierro se encuentra principalmente como hidróxido (forma no activa desde el punto de vista fotocatalítico) y al no existir H₂O₂ en solución ni formado in situ (reacciones 42-43) las reacciones de tipo Fenton y foto Fenton no tendrán lugar.

Parece razonable entonces el uso de relaciones intermedias en el fototratamiento de fenol con ferrioxalato, tal como sugieren los experimentos 3 y 4; ya que para estos casos no se notó una diferencia apreciable en el porcentaje de degradación del fenol con respecto a las relaciones más altas y por tanto se optó por seleccionar la relación (K₂C₂O₄/Fe³⁺=15) ya que conduce a menores

costos operativos. La relación de oxalato/hierro obtenida anteriormente se puede expresar en términos de la concentración de fenol a tratar, ya que resulta más conveniente para propósitos de experimentación, lo que conduce al siguiente valor $K_2C_2O_4/\text{fenol}=1.5$.



Figura 21. Determinación de la relación oxalato hierro para el fototratamiento de fenol. De izquierda a derecha se tienen los experimentos 6-1-2-3-4-5 descritos en la tabla 17.

4.2.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN SOLUCIÓN EN LA VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN DEL FENOL

El estudio del tratamiento de aguas fenólicas mediante complejos $FeOx-H_2O_2$ involucra la determinación de las condiciones de operación (dosis de oxidante) que conduzcan a una eliminación total del fenol y a la remoción de los subproductos de proceso que puedan tener algún efecto tóxico sobre sistemas biológicos. Para lograr el objetivo, se partió de una concentración de fenol de 200 ppm y se determinó la cantidad de fenol degradada mediante HPLC en función del tiempo de tratamiento y el grado de mineralización de la muestra tratada expresado como un porcentaje en la reducción de la DQO. Se estudió el efecto del peróxido añadido en los siguientes niveles:

1. 0 ppm (en ausencia de peróxido)
2. 43.29 ppm
3. 86.58 ppm.
4. 176 ppm.
5. 260 ppm.
6. 346 ppm.
7. 845 ppm.
8. 1054 ppm.
9. 1268 ppm.

Las condiciones operativas fueron las siguientes:

Reactor de trabajo:	A
Concentración fenol:	200 ppm.
Concentración Fe^{3+} :	20 ppm.
pH:	Natural (5.5 aprox. en todas las pruebas).
Relación ($K_2C_2O_4/Fe^{3+}$):	15 (constante).
Relación ($K_2C_2O_4/\text{fenol}$):	1.5 (constante).
Concentración H_2O_2 :	variable.
Tiempo de reacción:	2h.

De antemano podemos esperar que relaciones altas de (H_2O_2/Fe^{3+}) mejoren de manera notoria la tasa de remoción de fenol y que la presencia de $FeOx$ conduzcan a un mejoramiento de la velocidad de reacción debido a la presencia adicional de radicales: CO_2^{\bullet} , O_2^{\bullet} y HO_2^{\bullet} (Yoon et al., 2004; Yoon et al., 2005).

Tabla 18. Efecto de la relación H₂O₂/hierro en la remoción del fenol.

Experimento	Relación H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	Remoción de fenol [%]	Tiempo reacción [h]	Mineralización [%]
1	0	6-15	2	0
2	2.16	39	2	0
3	4.32	59	2	0
4	8.8	82	2	0
5	13.0	91	2	0
6	17.0	95	2	0
7	42.0	100	1	45-55
8	52.7	100	1	100
9	63.4	100	1	100

La primera serie de experimentos planteados, mostraron que el fenol puede ser degradado de manera eficiente mediante el sistema FeOx-H₂O₂ y que el porcentaje de degradación es función de la concentración del oxidante presente en solución.

Resulta notable que a relaciones bajas de oxidante-hierro (H₂O₂/Fe³⁺=13-17), se logra prácticamente la eliminación del fenol pero con una serie de características que hacen el proceso de fototratamiento inconveniente:

1. Mineralización de la muestra despreciable.
2. Generación de un efluente coloreado, indicando la presencia probable de intermediarios de tipo quinónico.

Debido a las razones anteriores se procedió a realizar los experimentos (7-8-9) con el objetivo de buscar una total eliminación del fenol en solución y obtener de manera simultánea un porcentaje de mineralización que garantizara la biocompatibilización del efluente fototratado. Para la determinación de la mejor relación de H₂O₂/Fe³⁺ se optó finalmente con la que asegurara el mayor porcentaje de mineralización, por tal motivo se escogió la relación H₂O₂/Fe³⁺ ≥ 52, que equivale igualmente a una relación de H₂O₂/fenol ≥ 5.2. Es recomendable usar valores superiores de la relación encontrada anteriormente para operar con un margen de seguridad.

Como se observó anteriormente, los FeOx inicialmente no son capaces de causar la compatibilización biológica de un efluente sin la presencia de una agente oxidante como el peróxido (H₂O₂) como lo muestran los experimentos de la tabla 17, lo anterior, nos hace pensar que la serie de reacciones de producción de peróxido por descomposición de los complejos tipo ferrioxalato es poco significativa. Para demostrar lo anterior se realizaron una serie de pruebas fotocatalíticas en los reactores A, que tenían como objetivo cuantificar el H₂O₂ generado según las reacciones 42 y 43. Para tal fin se usaron FeOx en ausencia de fenol y se determinó mediante espectrofotometría (prueba con metavanadato de amonio) la concentración instantánea de peróxido. Se debe advertir que se trata de una concentración instantánea y no acumulada debido al consumo del oxidante por las reacciones Fenton y foto Fenton principalmente. Las características de la prueba se resumen a continuación:

Reactor de trabajo:	A
Concentración fenol:	0.0 ppm.
Concentración Fe ³⁺ :	50 ppm.
Concentración K ₂ C ₂ O ₄ :	750 ppm.
pH:	Natural (5.5 aprox.).
Relación (K ₂ C ₂ O ₄ /Fe ³⁺):	15.
Tiempo de reacción:	1h.

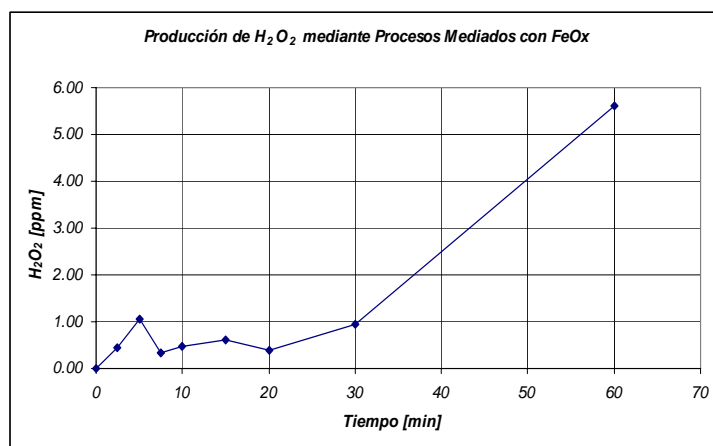


Figura 22. Generación instantánea de peróxido en sistemas FeOx a pH natural.

En la figura 22 resulta notable el aumento de la concentración de peróxido hacia el final de la prueba, en contraposición a lo observado durante los primeros 30 minutos de tratamiento. Lo anterior se puede justificar de la siguiente manera: Una vez ha reaccionado el peróxido generado in situ con el Fe^{2+} producido por descomposición fotocatalítica del FeOx, se tiene Fe^{3+} , el cual, en ausencia de oxalato y en condiciones próximas a la neutralidad es precipitado en forma de hidróxido. La hipótesis planteada anteriormente se puede confirmar debido a la generación de un precipitado de color amarillo-naranja en los reactores A después de 30 minutos de fototratamiento.

4.2.2 ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE LAS RELACIONES OPERACIONALES DETERMINADAS A MAYOR CONCENTRACIÓN DE CONTAMINANTE

Como complemento de las pruebas anteriores se decidió realizar un estudio de fototratamiento de soluciones sintéticas más concentradas de fenol con FeOx-H₂O₂. La concentración de trabajo seleccionada fue 630 ppm. El objetivo de la prueba fue determinar que tan extrapolable es la relación $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Fe}^{3+}=15$ obtenida para 200 ppm de fenol en función de la concentración de H₂O₂. Los experimentos se realizaron en 3 niveles de concentración de oxalato (alto=1337 ppm, medio=892 ppm y bajo=444 ppm), cada uno con cinco niveles de concentración de peróxido como se muestra a continuación:

1. 132 ppm.
2. 264 ppm
3. 527 ppm.
4. 747 ppm.
5. 1054 ppm.

El nivel medio de la relación $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{fenol}$ (aproximadamente 1.41), es bastante cercano al óptimo de 1.5 registrado a 200 ppm de fenol, condujo a los mejores resultados de remoción de fenol, pero sin mostrar una mineralización apreciable del agua residual. Los niveles mayor y menor de oxalato no mostraron una mejoría apreciable en la degradación del contaminante y se puede confirmar de esta manera la extrapolabilidad de la relación. Adicionalmente se comprueba nuevamente que el peróxido generado in situ es insuficiente para garantizar la remoción total del contaminante.

Tabla 19. Efecto de la relación H_2O_2 /oxalato en la remoción de 630 ppm de fenol mediante fototratamiento mediado con $FeOx$ ($Fe^{3+}=20$ ppm). Reactor A.

Nivel H_2O_2	Oxalato bajo: Remoción fenol %]	Oxalato medio: Remoción fenol %]	Oxalato alto: Remoción fenol %]
$K_2C_2O_4$ /fenol→	0.704	1.415	2.122
1	25	29	20
2	23	28	23
3	25	32	28
4	35	38	35
5	* ¹	52	42

4.3 FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE PROCESOS ASISTIDOS CON $FeOx-H_2O_2$ EN REACTORES BATCH (TIPO A)

A continuación se presentan los resultados para las pruebas de fototratamiento de fenol a pH natural en condiciones estancadas (reactor A sin flujo), las condiciones operativas fueron las siguientes:

- ✓ Tipo reactor: A (12 tubos).
- ✓ Volumen muestra tratada: 240 cm^3 .
- ✓ Concentración fenol: 184 ppm.
- ✓ Concentración Fe^{3+} : 20 ppm.
- ✓ Relación Oxalato/fenol: 1,5.
- ✓ Relación Oxalato/ Fe^{3+} : 15.
- ✓ Relación H_2O_2 /fenol: 5,5.
- ✓ Tiempo de reacción: 2h.
- ✓ pH: no se realizó control del mismo.
- ✓ Operación: No isotérmica.

La evolución de la concentración normalizada del fenol en función del tiempo y de la energía acumulada se presenta a en las figuras 23 y 24 respectivamente.

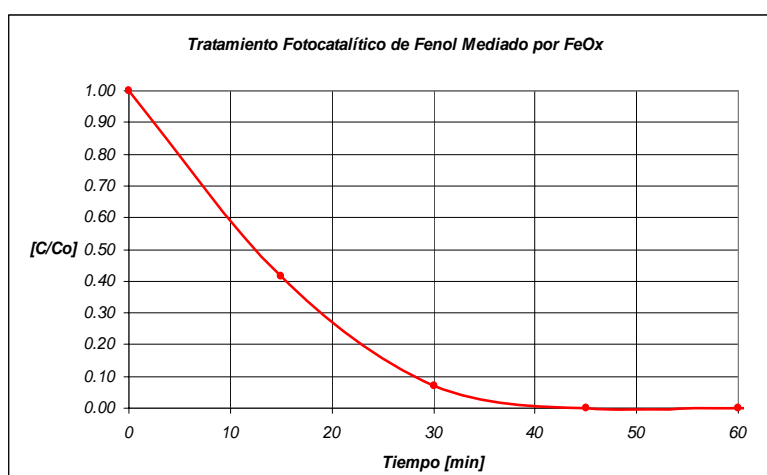


Figura 23. Remoción de fenol normalizada mediante procesos $FeOx-H_2O_2$ en función del tiempo de tratamiento.

¹ La muestra (*) no fue analizada.

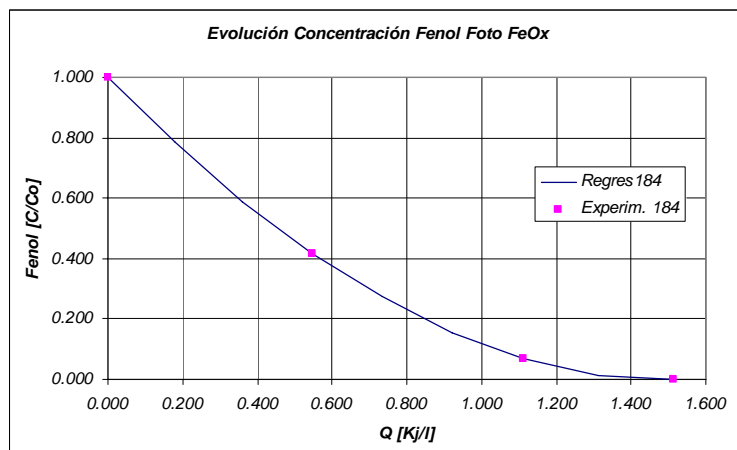


Figura 24. Remoción de fenol normalizada mediante procesos FeOx-H₂O₂ en función de la energía acumulada.

Como se mencionó anteriormente, en el tratamiento de aguas residuales recalcitrantes resulta importante la eliminación del contaminante problema así como la de sus productos de degradación, por tal motivo se muestra en la figura 25 el comportamiento de los mismos en función del tiempo de tratamiento. Igualmente es importante conocer el comportamiento del peróxido suministrado, por los siguientes motivos:

- ✓ Si existe un déficit de oxidante: Se debe determinar de manera aproximada el instante adecuado para añadir una cantidad adicional de peróxido que garantice la culminación satisfactoria del proceso de fotodegradación. Como se debe recordar el peróxido resulta indispensable en el tratamiento mediado con FeOx.
- ✓ Si existe un exceso de oxidante: Se debe determinar el nivel presente y el efecto inhibitorio probable de la concentración en sistemas biológicos.

La evolución del peróxido normalizada en función del tiempo de fototratamiento se muestra en la figura 26.

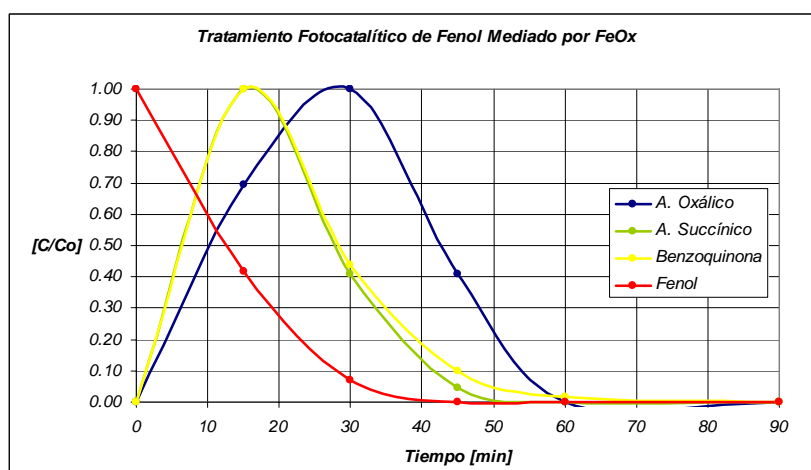


Figura 25. Remoción de fenol y productos de degradación normalizada en función del tiempo de tratamiento.

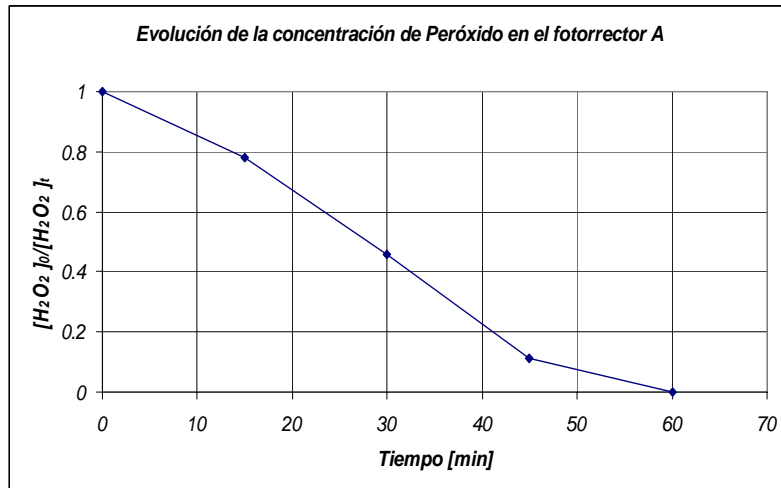


Figura 26. Evolución de la concentración de peróxido normalizada en función del tiempo de tratamiento.

Finalmente se presenta en la tabla 20 los resultados obtenidos para el proceso de mineralización con FeOx para 184 ppm de fenol en el fotoreactor A.

Tabla 20. Evolución de la DQO en función del tiempo de tratamiento.

Muestra	Tiempo de tratamiento [min]	DQO _{exp} [mg O ₂ /l]	[DQO/DQO ₀]	Remoción DQO [%]
1	0	453.15	1.00	0.00
2	60	86.61	0.19	80.89
3	120	69.13	0.15	84.74
4	180	47.02	0.10	89.59

De los resultados anteriores podemos concluir que:

De los procesos FeOx-H₂O₂ y Fenton reportados en la literatura (Safazadeh-Amiri et al., 1997; Rodríguez, 2003; Momani, 2003; Kwan et al., 2003) tienen como condición óptima de trabajo pH ácido, lo que garantiza un nivel cercano al 100% en la mineralización del contaminante estudiado; a pesar de lo anterior, los sistemas FeOx-H₂O₂ pueden operar en condiciones de pH natural con rendimientos próximos a los encontrados en condiciones de acidez sin presentar un cambio en el pH durante el fototratamiento (el pH de la solución tratada estuvo en el rango de 5.7-5.65), lo que los hace, en un principio, muy aceptables para su descarga en cuerpos de agua (pH=6-9) o para el desarrollo de sistemas híbridos (químico-biológicos) de tratamiento de contaminantes recalcitrantes.

Como resultados relevantes tenemos que:

1. La relación (H₂O₂/fenol=5,5) garantizó una completa remoción del contaminante en los primeros 45 minutos de tratamiento como se aprecia en la figura23 y una mineralización del efluente superior al 90% como promedio de las 15 pruebas realizadas bajo las mismas condiciones de operación (pH, tiempo de irradiación, oxalato/fenol y oxalato/hierro). La prueba de detección de peróxido con metavanadato en todos los casos mostraba un consumo total en los primeros 60 minutos de prueba.
2. La biodegradabilidad de la muestra tratada fue superior a 0,90; para tal prueba, el valor promedio de la DBO₅ fue de 96.3 mg O₂/L con un consumo endógeno medio de 54 mg O₂/L.

3. A partir de los resultados anteriores podemos decir que el agua tratada mediante un proceso fotocatalítico mediado con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ puede ser descargada a un sistema de tratamiento aguas residuales urbanas sin causar problemas operativos en una planta de tratamiento convencional, o de tipo ambiental, si se dispone el efluente en un cuerpo de agua, ya que se logra la eliminación total del fenol, la de sus productos de degradación y la del agente oxidante empleado.
4. Se utilizó un sistema de fácil construcción, de operación sencilla, escalable y con un potencial para el tratamiento de diversos contaminantes.

Un hecho destacado de las pruebas realizadas anteriormente es el menor consumo de agente oxidante en comparación con los datos reportados por Rodríguez (2003) y Momani (2003) en la degradación de fenol en sistemas foto Fenton a pH ácido usando radiación artificial y natural. Los datos se muestran en la tabla 21.

Tabla 21. Desempeño de los procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ y Fenton fotoasistidos en el tratamiento de aguas residuales fenólicas sintéticas.

Prueba	Fenol [ppm]	Proceso	Energía Acumulada [Kj/l]	Mineralización [%]	H_2O_2 /fenol	pH	Fuente
1	184.7	$\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$	4.991	84.74	5.5 0	5.6	Autor
2	200.0	$\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$	4.991	97.75	5.28	5.6	Autor
3	200.0	$\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$	4.879	100.0	6.34	5.6	Autor
4	107.16	foto Fenton	5.700	100.0	6.76	3.0	Rodríguez, (2003)

En los casos 1-3, de la tabla 21 se alcanzó la remoción del fenol antes de los primeros 45 minutos de fototratamiento y sin un cambio apreciable del pH de la muestra (5.7-5.6). La duración de las todas las pruebas es de 2h. Las pruebas 2-3 muestran los valores promedios observados en las réplicas de la prueba 1.

4.3.1 FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ EN SISTEMAS DE FLUJO CERRADO (REACTOR TIPO B)

En las figuras 27 y 28, mostradas a continuación se observa el grado de mineralización para una prueba realizada en el fotorreactor B (1200 ml de capacidad) y el montaje en operación del día 22 al 24 de marzo de 2007 (Ubicación: UIA, azotea edificio F). Las condiciones de operación se resumen a continuación:

Tipo reactor:	Reactor B.
Longitud tubo:	50 cm.
Longitud efectiva tubo:	40 cm.
Volumen/tubo	39.26 cm^3 .
Volumen efectivo tubo:	31.41 cm^3 .
Nro. Tubos:	16.
Volumen total (V_T):	1200 cm^3 .
Volumen reacción (V_R):	502 cm^3 .
Relación (V_R/V_T):	0.4188.
Relación (A_C/V_T):	$3.2 \text{ (cm}^2/\text{cm}^3)$.
Relación (A_C/V_R):	$7.65 \text{ (cm}^2/\text{cm}^3)$.
Tiempo de tratamiento:	3h.
Flujo volumétrico:	$1500 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Hora de trabajo: 11:00 AM-1:00 PM.
Lugar: Azotea edificio "F" UIA.

Las tasas de remoción de contaminante y de mineralización fueron semejantes a las obtenidas para los reactores A. Durante la operación del reactor B, en tres de las cinco pruebas realizadas se obtuvieron remociones del 100% de fenol y mineralizaciones mayores al 80% durante la primera hora de fototratamiento. Como inconveniente se debe mencionar una caída total en la eficiencia de degradación del contaminante del sistema después de la tercera prueba, que puede ser asociada a la deposición de hidróxido de hierro, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre el material de vidrio (capa amarilla), que reduce la transmitancia del material.

La figura 29 muestra el efecto del aumento de la concentración de hierro en la transmitancia del vidrio de borosilicato, la figura de alguna manera justifica la reducción de la pérdida de eficiencia detectada durante las corridas realizadas. El efecto negativo de las incrustaciones puede ser corregido mediante un lavado riguroso en medio ácido del equipo para solubilizar los hidróxidos presentes, asimismo, el problema de pérdida de eficiencia no fue observado en los estudios realizados (más de 100 experimentos) en los fotorreactores A.

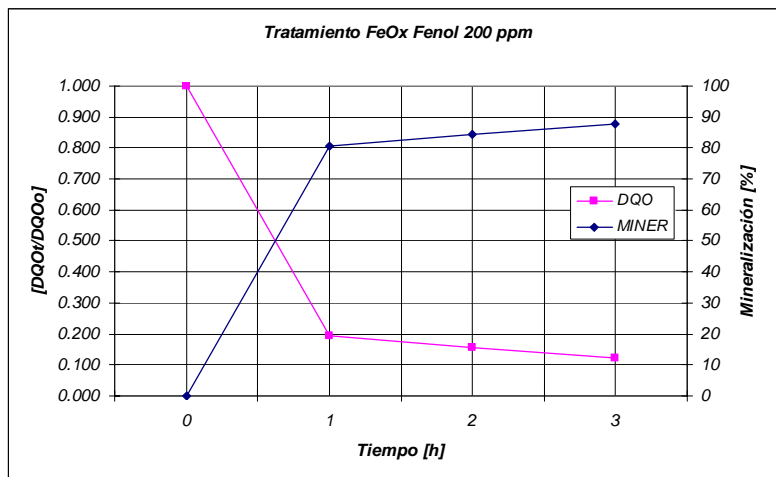


Figura 27. Proceso mediado con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ para el tratamiento de fenol. Reactor B



Figura 28. Sistema de fototratamiento mediado por $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ de soluciones sintéticas de fenol. (Reactor B: 1200cm^3).

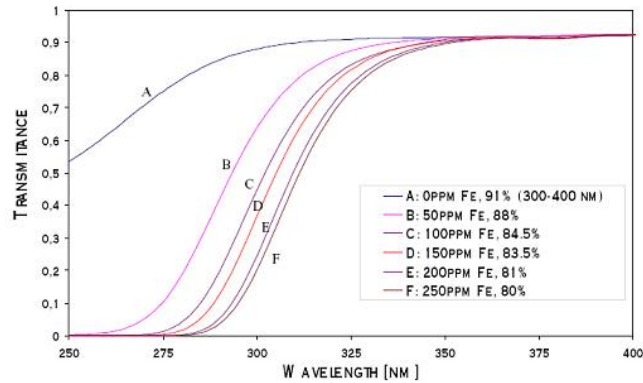


Figura 29. Efecto del contenido de hierro en la transmitancia de vidrio de borosilicato.

Fuente: (Schott-Rohrglas GMBH).

4.4 FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL (400 ppm) MEDIANTE PROCESOS ASISTIDOS CON $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ EN REACTORES BATCH (TIPO A)

Para este caso se conservaron las relaciones operativas obtenidas durante los estudios preliminares de fototratamiento ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{fenol}=1.5$) y que garantizaron a pesar de los cambios de concentración una buena tasa de degradación del contaminante y de sus productos de intermediarios. Los datos de operación se muestran a continuación:

- ✓ Tipo reactor: A.
- ✓ Volumen muestra tratada: 240 cm^3 .
- ✓ Concentración fenol: 413 ppm.
- ✓ Concentración Fe^{3+} : 41.3 ppm.
- ✓ Concentración Oxalato: 620 ppm.
- ✓ Relación Oxalato/fenol: 1,5.
- ✓ Relación H_2O_2 /fenol: 5,5.
- ✓ Relación Oxalato/fenol: 15.
- ✓ Tiempo de reacción: 2h.
- ✓ pH: no se realizó control del mismo.
- ✓ Operación: No isotérmica.

La evolución de la concentración normalizada del fenol en función del tiempo y de la energía acumulada se presenta a en las figuras 30 y 31 respectivamente.

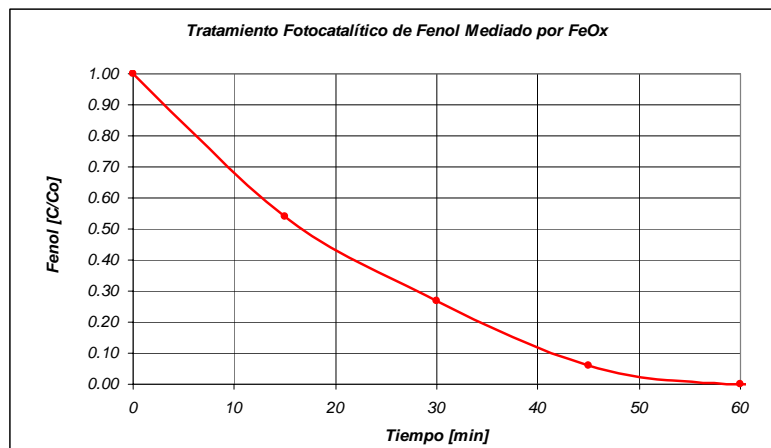


Figura 30. Remoción de fenol normalizada mediante procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función del tiempo de tratamiento.

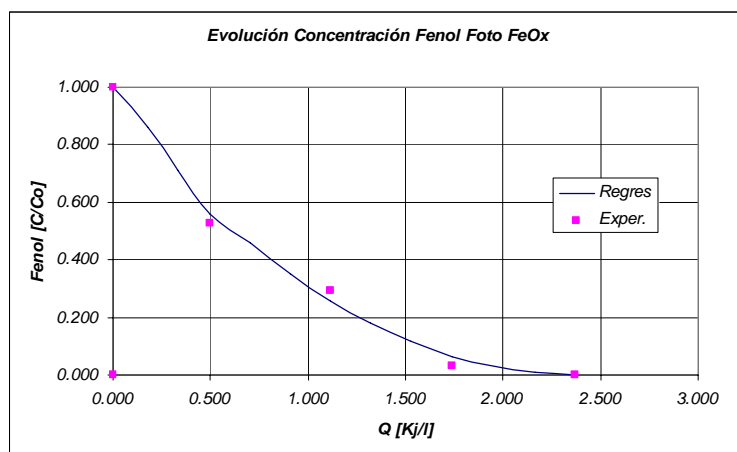


Figura 31. Remoción de fenol normalizada mediante procesos FeOx-H₂O₂ en función de la energía acumulada.

En la figura 32, se muestra la evolución de los productos de degradación durante el proceso de fototratamiento mediado con FeOx-H₂O₂. En la tabla 22 se muestran los resultados de la eficiencia de degradación para la misma prueba referidos al porcentaje de mineralización de la solución tratada en función de la energía acumulada expresada en kJ/L y finalmente en la figura 33 se presenta la evolución normalizada de la concentración de peróxido durante la prueba.

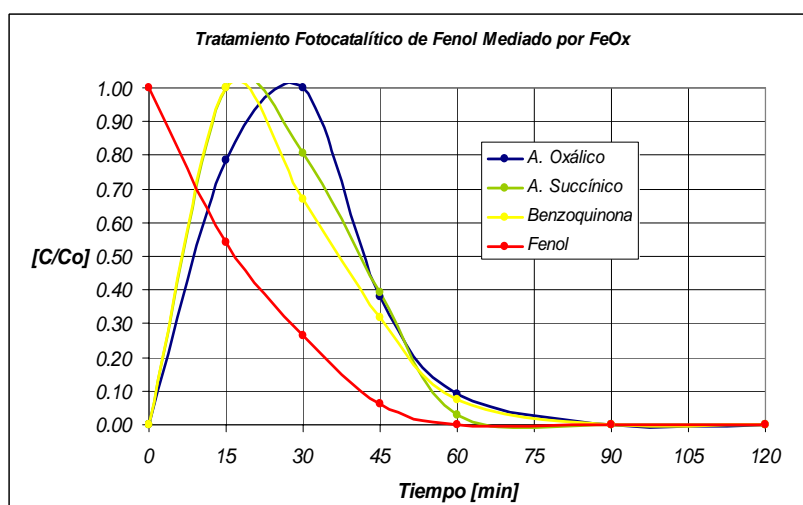


Figura 32. Remoción de fenol y de productos de degradación normalizada en función del tiempo de tratamiento mediante procesos FeOx-H₂O₂.

Tabla 22. Evolución de la DQO en función del tiempo de tratamiento de 413 ppm de fenol mediado con FeOx-H₂O₂ en los reactores A.

Muestra	Tiempo de tratamiento [min]	DQOexp [mg O ₂ /l]	[DQO/DQO ₀]	DQO [Rem %]
1	0	918.53	1.00	0.00
2	60	140.62	0.15	84.69
3	120	135.33	0.15	85.30
4	180	125	0.14	86.39

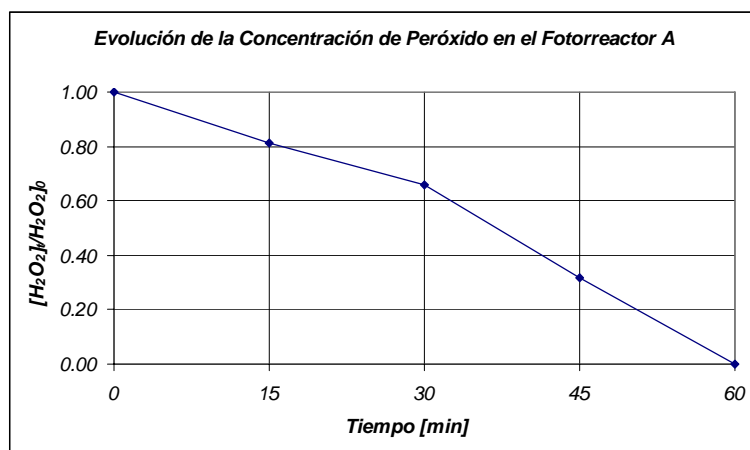
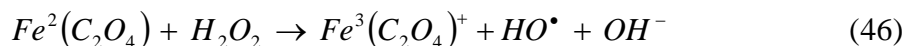
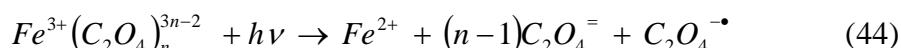


Figura 33. Evolución de la concentración de peróxido normalizada en función del tiempo de tratamiento.

De los resultados obtenidos para el fototratamiento mediado con FeOx-H₂O₂ de las 413 ppm de fenol podemos concluir que:

1. El proceso mediado con FeOx-H₂O₂ logra obtener resultados de remoción bastante satisfactorios durante la primera hora de operación, dónde se alcanza una mineralización cercana al 85%, teniendo en cuenta que se trata de un proceso operando lejos de las condiciones óptimas (pH=3). Se debe notar que en no se presentó un cambio marcado en el pH del sistema de reacción (5.66 a 5.74) y el agua tratada con ligeros cambios en pH puede ser dispuesta en un sistema de tratamiento de aguas residuales urbanas.
2. Después de 90 minutos de tratamiento el agua se encuentra libre de cualquier subproducto de proceso tóxico y sólo se encuentran en cantidades menores ácido succínico y oxálico (ver figura 32). Después de los primeros 60 minutos la prueba de metavanadato indica el consumo total del peróxido (figura 33), lo cual esta de acuerdo con la reducción de la tasa de remoción de contaminantes como se aprecia en las figuras 30, 31 y 32.

Lo anterior no resulta sorprendente si se consideran las siguientes reacciones:



Que son las principales reacciones generadoras de radicales en un sistema FeOx-H₂O₂. Resulta indispensable entonces, la presencia del peróxido para la generación de especies capaces de degradar-mineralizar la materia orgánica presente.

Como complemento a las pruebas realizadas, se presenta un cuadro comparativo (tabla 23) de las eficiencias de remoción en función de la energía captada para otra serie de experimentos desarrollados bajo las mismas relaciones operativas. Los experimentos 2 y 3 muestran una degradación inferior a la mostrada en el experimento 1 debido a las siguientes razones:

1. La duración del experimento 1 fue de aproximadamente de 2h, mientras que las pruebas 2 y 3 tuvieron una duración de una hora en condiciones de elevada nubosidad. Por lo tanto la energía acumulada por el sistema fue inferior a la mostrada en el experimento 1. Se debe recordar la importancia de la radiación directa en los procesos FeOx-H₂O₂, ya que éstos

hacen uso de la radiación con longitudes de onda mayores a 400 nm para la generación de las especies oxidantes. La radiación cuya longitud de onda es mayor a 400 nm es absorbida y desviada por las nubes de manera apreciable.

- Las pruebas 2 y 3 implicaban el uso de relaciones de H₂O₂/fenol inferiores a las recomendadas por el diseño de experimentos planteado en éste trabajo.

En los casos 1-3, de la tabla 23 se alcanzó la remoción del fenol antes de los primeros 60 minutos de fototratamiento y sin un cambio apreciable del pH de la muestra (5.6-5.7).

Tabla 23. Desempeño de los procesos FeOx-Fenton en el tratamiento de aguas residuales fenólicas (413 ppm fenol).

Prueba	Fenol [ppm]	Proceso	Energía [Kj/l]	Mineralización [%]	H ₂ O ₂ /fenol	pH	Fuente
1	413.1	FeOx	5.051	85.30	5.70	5.6	Autor
2	400.0	FeOx	-	48.30	4.30	5.6	Autor
3	400.0	FeOx	-	49.0	4.30	5.6	Autor

4.5 FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL (588 ppm) MEDIANTE PROCESOS ASISTIDOS CON FeOx-H₂O₂ EN REACTORES BATCH (TIPO A)

A continuación se presentan los resultados para las pruebas de fototratamiento de fenol a pH natural en condiciones estancadas (reactores A). Las condiciones operativas fueron las siguientes:

- ✓ Tipo reactor: A (12 tubos).
- ✓ Volumen muestra tratada: 240 cm³.
- ✓ Concentración fenol: 588 ppm.
- ✓ Concentración Fe³⁺: 58.8 ppm.
- ✓ Concentración Oxalato: 882 ppm.
- ✓ Relación Oxalato/fenol: 1,5.
- ✓ Relación H₂O₂/fenol: 5,5.
- ✓ Tiempo de reacción: 2h.
- ✓ pH: no se realizó control del mismo.
- ✓ Operación: No isotérmica.

La evolución de la concentración normalizada del fenol en función del tiempo y de la energía acumulada se presenta a en las figuras 34 y 35 respectivamente.

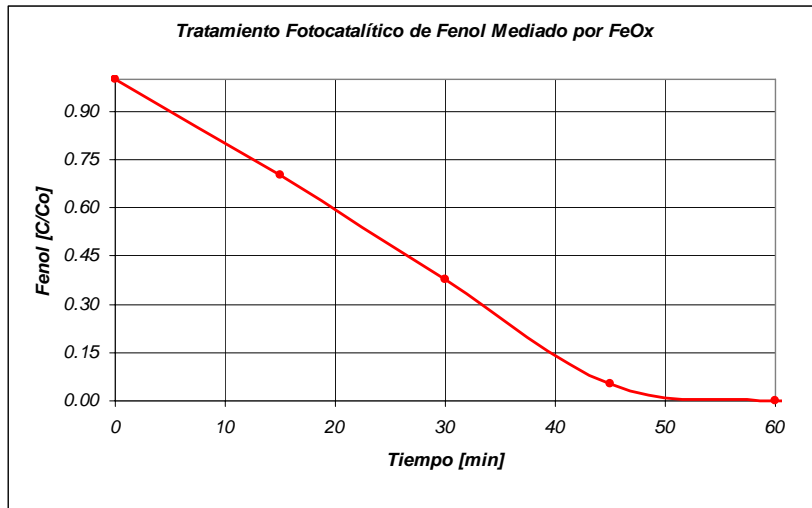


Figura 34. Remoción de fenol normalizada mediante procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función del tiempo de tratamiento.

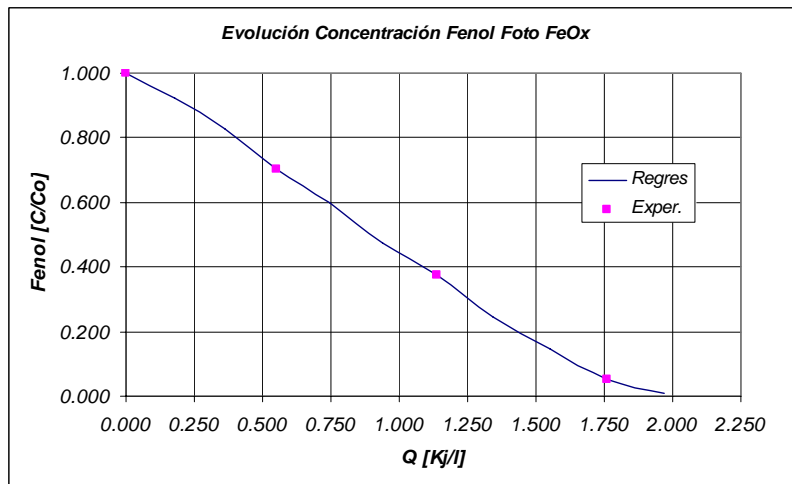


Figura 35. Remoción de fenol normalizada mediante procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función de la energía acumulada.

En la figura 36, se muestra adicionalmente la evolución de los productos de degradación durante el proceso de fototratamiento mediado con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$. En la tabla 24 se muestran los resultados de la eficiencia de degradación para la misma prueba referidos al porcentaje de mineralización de la solución tratada en función de la energía acumulada expresada en kJ/L y finalmente, en la figura 37 se presenta la evolución normalizada de la concentración de peróxido durante la prueba.

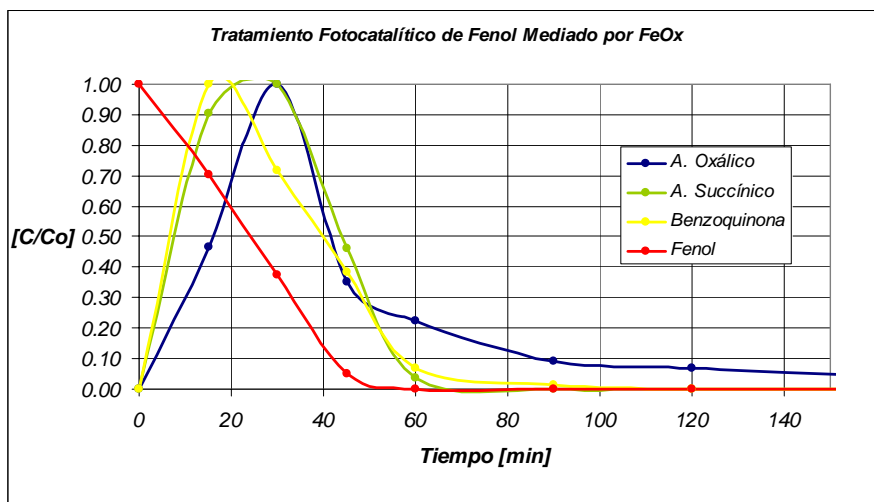


Figura 36. Remoción de fenol y de productos de degradación normalizada en función del tiempo de tratamiento mediante procesos FeOx-H₂O₂.

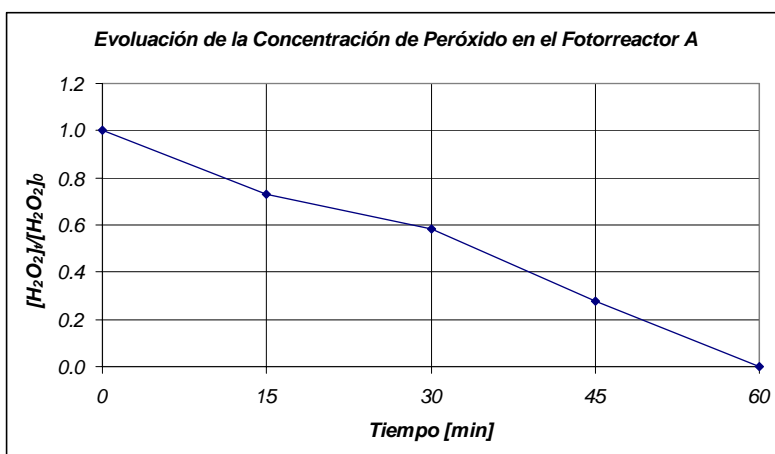


Figura 37. Evolución de la concentración de peróxido normalizada en función del tiempo de tratamiento.

Tabla 24. Evolución de la DQO en función del tiempo de tratamiento de 588 ppm de fenol mediado con FeOx-H₂O₂.

Muestra	Tiempo de tratamiento [min]	DQOexp [mg O ₂ /l]	[DQO/DQO ₀]	DQO [Rem %]
1	0	1394.54	1.00	0.00
2	60	201.88	0.14	85.52
3	120	178.34	0.13	87.21
4	180	174.6	0.13	87.48

Como complemento a los trabajos realizados a pH natural, se incluye un estudio con procesos foto Fenton a pH ácido para el tratamiento de soluciones sintéticas de fenol de 500 ppm (ver tabla 25). Las pruebas foto Fenton con Fe^{3+} , son un referente importante, ya que se trata de un proceso altamente eficiente en la remoción de casi cualquier tipo de contaminante (Momani, 2003; Rodríguez, 2003, Blanco et al., 2003).

Las condiciones operativas se presentan a continuación:

- ✓ Tipo reactor: A.
- ✓ Volumen muestra tratada: 240 cm^3 .
- ✓ Concentración fenol: 500 ppm.
- ✓ Concentración Fe^{3+} : 50 ppm.
- ✓ Relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$: 5,3.
- ✓ Tiempo de reacción: 2h.
- ✓ pH: 3.0.
- ✓ Operación: No isotérmica.

Tabla 25. Desempeño de los procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ y foto Fenton en el tratamiento de aguas residuales fenólicas (500-600 ppm).

Fenol [ppm]	Proceso	Energía [Kj/l]	Mineralización [%]	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$	pH	Fuente
588.24	$\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$	4.914	85.30	5.7	5.6	Autor
500.0	foto Fenton Fe^{3+}	-	98.92	5.3	3.0	Autor
534.0	foto Fenton Fe^{3+}	-	84.0	4.1	3.0	Rodríguez (2003)

Nota: No se incluyen curvas de consumo de peróxido debido a que no es detectable después de 15 minutos de tratamiento. Los análisis de HPLC indican eliminación total de contaminantes después de 30 minutos de fototratamiento.

A partir de las pruebas foto Fenton (Fe^{3+}) y $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ podemos establecer que:

1. Los resultados presentados en la tabla 25, confirman el buen desempeño del tratamiento Fenton a pH ácido, pero muestran una excelente respuesta en condiciones de pH natural (pH=5.7-6.1) alcanzando una mineralización cercana el 85% del contaminante, valor bastante cercano al obtenido por Rodríguez, (2003) en un proceso foto Fenton en un circuito de flujo cerrado tipo CPC para el tratamiento de concentraciones de fenol semejantes.

En todos los experimentos realizados de foto Fenton a pH ácido en los reactores A (al menos 15 pruebas en diferentes condiciones de radiación) se alcanzaron mineralizaciones superiores al 98% durante la primera hora de tratamiento.

2. La menor eficiencia obtenida por Rodríguez, (2003) puede estar relacionada con las bajas cargas de oxidante usadas durante el fototratamiento del fenol. Asimismo, se debe comentar que el reactor de flujo utilizado en dicha investigación presentaba volúmenes muertos, es decir, volúmenes no irradiados en los que la reacción Fenton era la responsable de la degradación del fenol.

4.6 FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL (733 ppm) MEDIANTE PROCESOS ASISTIDOS CON $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ EN REACTORES BATCH (TIPO A)

A continuación se presentan los resultados para las pruebas de fototratamiento de fenol a pH natural en condiciones estancadas (reactores A). Las condiciones operativas fueron las siguientes:

- ✓ Tipo reactor: A.
- ✓ Volumen muestra tratada: 240 cm^3 .
- ✓ Concentración fenol: 733 ppm.
- ✓ Concentración Fe^{3+} : 71.3 ppm.
- ✓ Concentración Oxalato: 1069 ppm.
- ✓ Relación Oxalato/fenol: 1,5.
- ✓ Relación H_2O_2 /fenol: 5,5.
- ✓ Tiempo de reacción: 2h.
- ✓ pH: no se realizó control del mismo.
- ✓ Operación: No isotérmica.

La evolución de la concentración normalizada del fenol y la de los productos de degradación en función del tiempo se presentan en las figuras 38 y 39 respectivamente. Debido a fallos en el piranómetro no se pudo determinar la energía incidente durante la prueba.

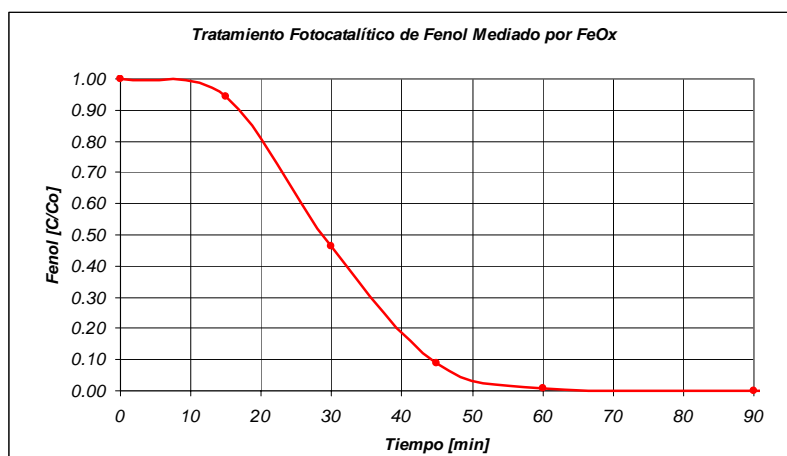


Figura 38. Remoción de fenol normalizada mediante procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función del tiempo de tratamiento.

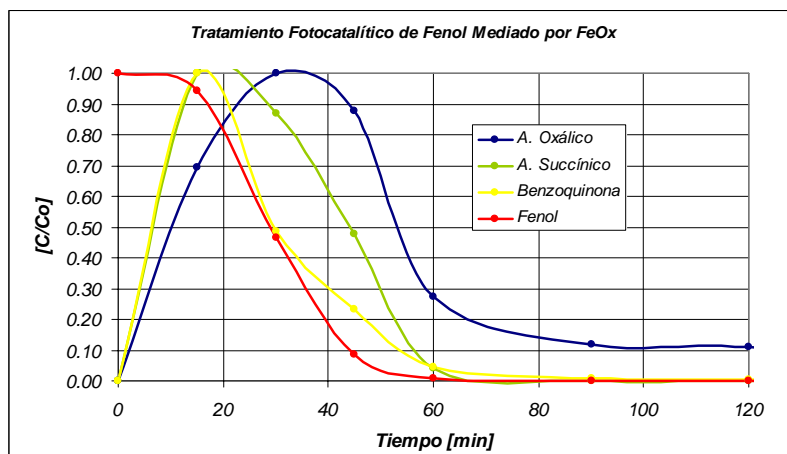


Figura 39. Remoción de fenol y de productos de degradación normalizada en función del tiempo de tratamiento mediante procesos $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$.

Los datos relacionados con la velocidad de consumo de peróxido durante el fototratamiento del fenol con FeOx-H₂O₂ se muestran en la figura 40.

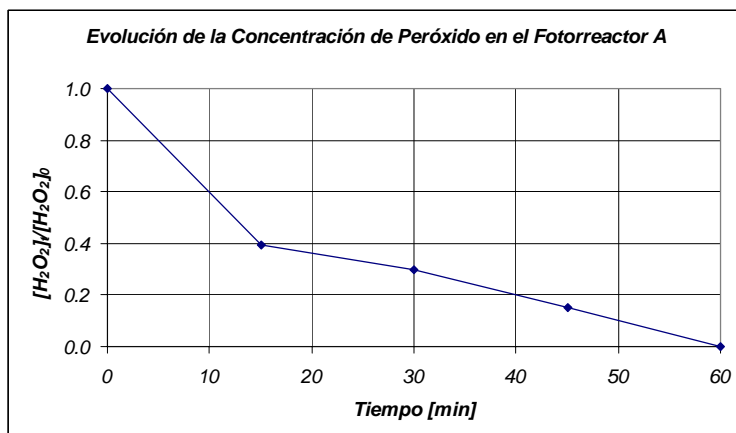


Figura 40. Evolución de la concentración de peróxido normalizada en función del tiempo de tratamiento.

En la tabla 26 se muestran los resultados de la eficiencia de degradación para la prueba de fototratamiento mediante FeOx-H₂O₂ en los reactores A, referidos al porcentaje de mineralización de la solución tratada en función de la energía acumulada expresada en kJ/L.

Tabla26. Evolución de la DQO en función del tiempo de tratamiento de 733 ppm de fenol mediado con FeOx-H₂O₂.

Muestra	Tiempo de tratamiento min]	DQOexp [mg O ₂ /l]	[DQO/DQO ₀]	DQO [Rem %]
1	0	1834	1.00	0.00
2	60	312	0.17	82.99
3	120	301	0.16	83.59
4	180	298	0.16	83.75

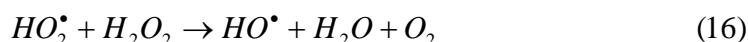
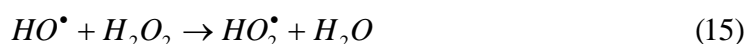
La última serie de experimentos comprendían pruebas en condiciones de pH natural con una concentración operativa de 733 ppm de fenol, los resultados no difieren de manera significativa de lo presentado con anterioridad en lo que hace referencia a la generación de productos de degradación (figuras 25, 32 y 36). Para el caso del peróxido, se tiene un mayor consumo durante los 15 primeros minutos de tratamiento como se puede apreciar en la tabla 27.

Tabla 27. Variación del consumo de peróxido expresada como porcentaje en procesos FeOx-H₂O₂ durante los primeros 15 minutos de prueba.

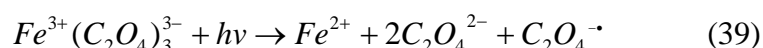
Prueba	Concentración fenol [ppm]	Consumo H ₂ O ₂ [%].
1	184	22
2	413	19
3	588	27
4	733	60

Como se puede observar en la figura 39, Se presenta una acumulación de ácido oxálico en el sistema de tratamiento (aún después de 3h), que puede ser explicada inicialmente por:

1. Efecto negativo de las reacciones de secuestro de radicales libres durante los primeros 15 minutos de tratamiento. Es decir, dadas las concentraciones elevadas de peróxido añadidas para garantizar la relación $H_2O_2/\text{fenol}=5.5$ (4000 ppm de peróxido al inicio de la prueba) las reacciones 15, 16 y 18 comienzan a tener importancia dentro del reactor. En conclusión, se consume muy rápido el peróxido, en reacciones que no conducen a la remoción del contaminante y/o de sus productos de degradación.



Lo anterior puede ser apreciado como una fase de retardo en la descomposición de fenol (figura 38). Igualmente se debe observar que la disminución en la tasa de descomposición puede estar asociada igualmente a la disminución de la energía captada por el sistema al inicio de la reacción (paso de nubes, por ejemplo), lo que representa una reducción en la energía necesaria para la fotogeneración de Fe^{2+} como se indica en la ecuación 39. Una vez eliminada la interferencia, el proceso presenta una pendiente similar a la observada para las concentraciones antes analizadas, lo que hace bastante aceptable la hipótesis planteada, (ver el rango de tiempo de tratamiento entre los minutos 20 y 50 en la figura 38).



2. Se debe recordar que el contaminante problema (fenol) fue eliminado en todas las pruebas durante los primeros 60 minutos de tratamiento y el porcentaje de mineralización alcanzado en todos los procesos $FeO_x-H_2O_2$ fue siempre superior al 83% durante las dos horas iniciales del tratamiento.

4.7 PRUEBAS DE TRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE FOTO FENTON CON HIERRO CERO VALENTE A pH ÁCIDO EN REACTORES DE FLUJO CERRADO (TIPO C)

Las pruebas que se describen a continuación se diseñaron con el objetivo de estudiar el desempeño de los procesos tipo foto Fenton en el tratamiento de soluciones sintéticas de fenol en circuitos de flujo. Los reactores tipo A tiene una gran ventaja operativa, pues el volumen total de tratamiento corresponde al volumen total irradiado durante la prueba. Por el contrario, los circuitos de flujo presentan volúmenes muertos (no irradiados) que reducen la eficiencia de los procesos foto Fenton. Cuando se presentan los volúmenes muertos, el proceso de degradación en dichos puntos (mangueras, bomba, accesorios, etc.) se realiza mediante los procesos de tipo Fenton convencional. Las características principales del reactor y de la prueba realizada se presentan a continuación.

Nombre reactor:	Reactor C.
Diámetro tubo:	1.0 cm.
Longitud tubo:	50 cm.
Longitud efectiva tubo:	40 cm.
Volumen:	39.26 cm ³ .
Volumen efectivo:	31.41 cm ³ .
Nro. Tubos:	3.

Volumen total (V_T):	300 cm ³ .
Volumen reacción (V_R):	117.78 cm ³ .
Relación (V_R/V_T):	0.393.
Área captación (A_C):	720 cm ² .
Relación (A_C/V_T):	2.4 (cm ² /cm ³).
Relación (A_C/V_R):	6.11 (cm ² /cm ³).
pH de trabajo:	3.0.
Concentración fenol:	500 ppm (en todos los casos).
Relación H ₂ O ₂ /fenol:	5.5.
Relación fenol/Fe ⁰ :	Variable.
Tiempo tratamiento:	90 min.
Pruebas realizadas:	3.

El reactor C en operación se muestra en la figura 41.

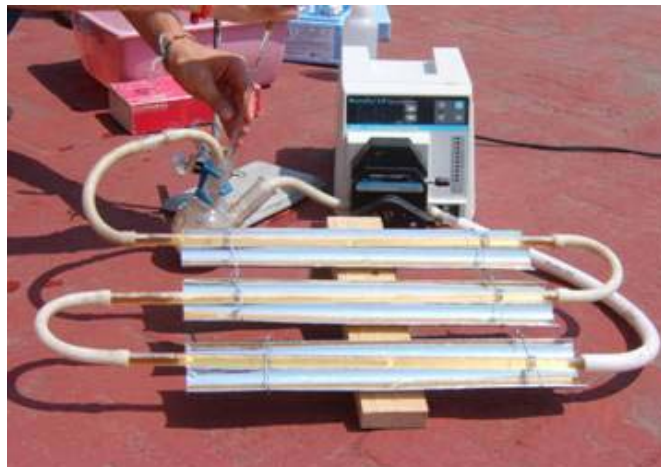
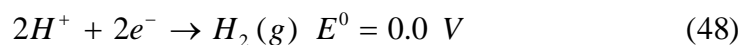
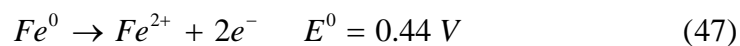


Figura 41. Reactor C para el tratamiento de soluciones sintéticas de fenol mediante hierro cero valente a pH ácido (3).

Para las pruebas procedió de la siguiente forma: se exploraron 3 niveles de concentración de hierro cero valente:

- ✓ Nivel 1: 2.0 g.
- ✓ Nivel 2: 0.1 g.
- ✓ Nivel 2: 0.05.

En éste caso la fuente de catalizador (Fe²⁺ o Fe³⁺) para la reacción de fototratamiento es el hierro cero valente. Las reacciones principales se muestran a continuación:



La reacción anterior es favorecida termodinámicamente, si se tiene en cuenta que un valor positivo de ΔG indica que la reacción ocurre de manera espontánea en el sentido indicado:

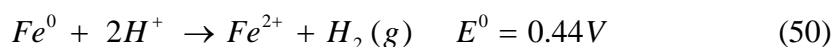
$$\Delta G = -n \times F \times E_{celda} \quad (49)$$

Donde:

- E_{celda} : potencial de celda en [V].
- n: número de electrones transferidos.

F: constante de Faraday 96485 [C/mol]
 ΔG : energía libre de Gibbs [kJ]

Reacomodando las ecuaciones 47 y 48 tenemos:



Podemos ver a partir de la ecuación 50, que una vez más obtenemos el catalizador necesario para el fototratamiento de la solución de fenol con procesos foto Fenton. Los resultados de las pruebas se presentan en la tabla 28.

Tabla 28. Tratamiento de soluciones sintéticas de fenol mediante procesos foto Fenton asistidos con hierro cero valente en medio ácido (pH=3).

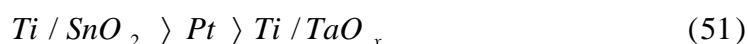
Prueba	Fe ⁰ [g]	Remoción intermediarios en [%] t=15 min.	Remoción fenol en [%] t=15 min.	Mineralización [%]	pH
1	2	100	100	99.0	2.8-3.0
2	0.1	100	100	99.3	2.8-3.0
3	0.05	100	100	98.2	2.8-3.0

A partir de los resultados mostrados en la tabla 28 podemos concluir que:

1. Los procesos foto Fenton mediados con hierro cero valente son una alternativa interesante en el tratamiento de efluentes industriales. Como se observa en la tabla 28, en las pruebas (Niveles 1-3) se alcanzó una mineralización superior al 98% del contenido orgánico de la solución fototratada. Igualmente no se presentó durante el tratamiento de las muestras un cambio brusco en el pH de la solución (pH=2.8-3.2 como promedio). El proceso de tratamiento se dió por finalizado después de 60 minutos de irradiación de la muestra y el peróxido fue consumido en todos los casos en los primeros 15 minutos de prueba, razón por la cual no se pudo construir una curva de consumo en función del tiempo.
2. Si bien el nivel 1 presentó los mejores desempeños durante el tratamiento, el efluente final presentaba una coloración amarillo-naranja apreciable y cantidades significativas de hierro cero dentro del tanque de mezclado. Lo que es inicialmente inaceptable durante un proceso de tratamiento de aguas residuales.
3. Los niveles 2 y 3 además de consumir menos catalizador, garantizaron buenas tasas de mineralización del contaminante y la eliminación total de los subproductos de degradación dentro de los primeros 30 minutos de operación. en éste caso, la coloración del efluente fue ligeramente amarillenta a diferencia de lo obtenido para procesos foto Fenton con Fe³⁺, que garantizaron una solución incolora desde los 15 minutos de tratamiento.

4.8 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES FENÓLICAS SINTÉTICAS MEDIANTE PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

En ésta sección, se presentan y discuten los resultados obtenidos durante el tratamiento electroquímico de una solución sintética de fenol de 100 ppm. El proceso se realizó mediante un sistema de flujo cerrado (reactor D). De acuerdo con las voltametrías realizadas (ver figura 19) podemos mencionar que el potencial para la evolución de oxígeno de los electrodos es el siguiente:



Lo anterior sugiere que la reacción de evolución de oxígeno se vuelve más importante de izquierda a derecha. Por lo tanto, el uso de un ánodo con elevado sobrepotencial a la evolución de oxígeno garantizará una mayor eficiencia de corriente en la oxidación del fenol. El mayor sobrepotencial determinado experimentalmente para el electrodo de Ti/SnO₂, implica una menor evolución de oxígeno y una mayor disponibilidad de radicales HO• para la degradación del contaminante.

Condiciones operativas durante las voltametrías:

Electrolito soporte:	Na ₂ SO ₄ [0.25M].
Contraelectrodo:	Acero Inoxidable 314.
Electrodo de referencia:	Ag/AgCl.
pH:	3.0.
Volumen solución:	300 cm ³ .
Velocidad de barrido:	25-50-100 [mV/s] (se exploraron 3 velocidades).

Para determinar la corriente de trabajo adecuada, se llevaron a cabo una serie de experimentos a una misma concentración de fenol (100 ppm), y se siguió la evolución del contaminante cada hora. La duración total de la prueba fue de cinco horas y las corrientes evaluadas fueron:

1. 100 mA.
2. 150 mA.
3. 200 mA
4. 250 mA.

El resumen de las condiciones operativas durante las pruebas electroquímicas se muestra a continuación:

Nombre reactor:	Reactor D (Reactor filtro prensa).
Electrodos evaluados:	Ti/SnO ₂ Ti/TaOx.
Contraelectrodo:	SS-314 (en todos los casos).
Volumen tanque mezclado:	250 cm ³ .
Volumen solución:	200 cm ³ .
Electrodo referencia:	Ag/AgCl.
Potenciostato:	Gill AC ACM Instruments.
Electrolito soporte:	Na ₂ SO ₄ 0.25M (en todos los casos).
pH:	3.0 (en todos los casos).
Tiempo tratamiento:	5h.
Área electrodo:	18.2 cm ²
Área contraelectrodo:	18.2 cm ²

Los resultados de las pruebas para el tratamiento de 100 ppm de fenol en el reactor electroquímico tipo filtro prensa (reactor D) se muestran en la figura 42.

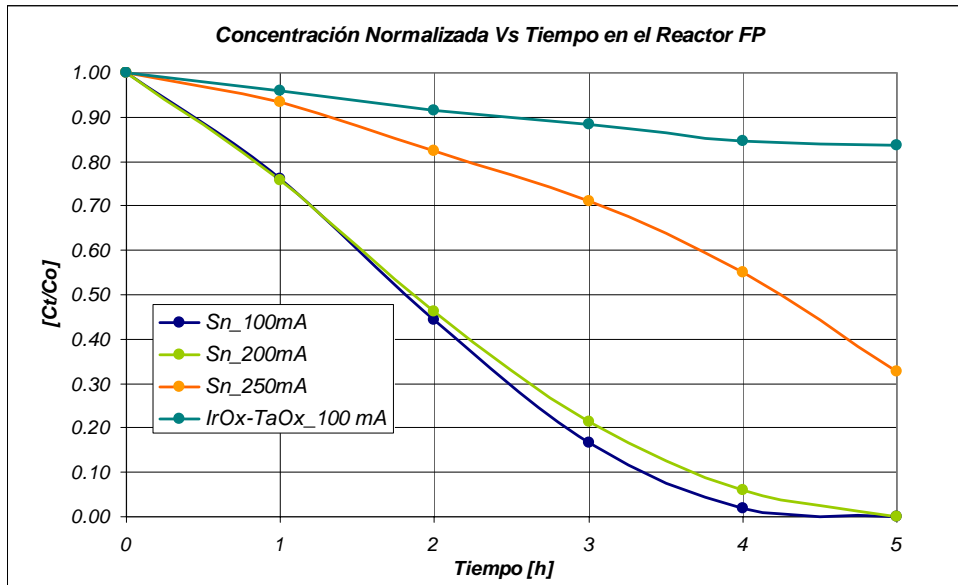


Figura 42. Evolución de la concentración de fenol normalizada a diferentes densidades de corriente para los electrodos DSA.

De los datos reportados en la figura 42 podemos concluir que:

1. La corriente aplicada de 100 mA es la que presenta mejores resultados en términos de degradación del contaminante objetivo para el caso del electrodo Ti/SnO₂, con un tiempo de degradación cercano a las 5h.
2. Un aumento de la corriente aplicada conduce a una mayor evolución de oxígeno debido a la recombinación de los radicales HO[•] en el caso del electrodo de Ti/SnO₂. Para el caso del electrodo de Ti/TaO_x, la tasa de degradación de contaminante a 100 mA fue inferior a la conseguida con el electrodo de Ti/SnO₂ o el de malla de platino.

4.9 ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS FOTOQUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS

El estudio de una reacción química puede hacerse desde el punto de vista cinético o termodinámico. El estudio termodinámico permite conocer la posición en la cual la reacción alcanzará el equilibrio. Cuantitativamente la posición de equilibrio viene definida por la constante de equilibrio, que representa el cociente de las actividades de productos y reactivos (Fogler, 2001; Kayode, 2001).



$$k = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \quad (53)$$

El valor de la constante es una indicación de la extensión en la que se producirá la reacción. Sin embargo, no da ninguna información relacionada con la duración del proceso. Los criterios termodinámicos no incluyen la variable tiempo, puesto que sólo consideran la diferencia de propiedades del sistema entre los estados inicial y final, y por lo tanto, no se ocupan de la velocidad a la que tiene lugar la reacción ni los estados intermedios por los que transcurre (Fogler, 2001; Kayode, 2001; Trambouze et al., 1988).

La cinética química se ocupa del modo en que las reacciones químicas transcurren en el tiempo. En su forma más simple deseamos conocer cómo cambian con el tiempo las concentraciones de los reactantes y cómo influyen las condiciones termodinámicas en la velocidad de reacción. El punto de vista en esta sección es fundamentalmente empírico: la ecuación cinética y sus propiedades son el fruto directo de la observación experimental (Fogler, 2001).

En las magnitudes de las constantes de velocidad de primer y segundo orden hay límites superiores. En los procesos de primer orden, las reacciones más rápidas no pueden exceder la velocidad de las vibraciones moleculares ni de las rotaciones de enlace; de este modo, las constantes de velocidad presentan un límite superior de aproximadamente 10^{12} s^{-1} . Las reacciones de plegamiento de proteínas más rápidas que se conocen se producen con constantes de velocidad de 10^6 s^{-1} . Los cambios conformacionales sencillos se pueden producir con constantes de velocidad de 10^9 s^{-1} (Fogler, 2001; Kayode, 2001; Trambouze et al., 1988).

En las reacciones de segundo orden, el límite superior de las constantes de velocidad lo determina la velocidad de difusión, aproximadamente $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, puesto que dos moléculas no pueden reaccionar si no colisionan entre sí. Las constantes de velocidad carecen de límite inferior. Por lo general, para un conjunto dado de concentraciones, las constantes de velocidad más elevadas implican reacciones más rápidas y las constantes más bajas, reacciones lentas. La integración de las ecuaciones de velocidad es, en general, un problema complejo, y no siempre se dispone de una solución analítica, en la siguiente tabla se resumen algunos de los casos más habituales encontrados (Fogler, 2001; Kayode, 2001; Trambouze et al., 1988).

4.9.1 TRATAMIENTO DE DATOS CINÉTICOS

Los métodos que se describen a continuación son robustos, es decir, sus resultados no son muy sensibles a los errores experimentales (Fogler, 2001; Kayode, 2001; Trambouze et al., 1988).

4.9.2 MÉTODO DE LOS TIEMPO DE VIDA MEDIA

Se aplica a las cinéticas de la forma $v = k[A]^n$. Podemos ver que una representación gráfica de $\log[t_{1/2}]$ versus $\log[A_0]$ debería conducir a una recta de pendiente $(n-1)$:

$$\text{Log} \left[t_{1/2} \right] = \text{Log} \frac{\text{Ln}(2)}{a \times k} \quad \text{para } n = 1 \quad (54)$$

$$\text{Log} \left[t_{1/2} \right] = \text{Log} \left[\frac{2^{(n-1)} - 1}{a \times k \times (n-1)} \right] - (n-1) \times \text{Log} [A]_0 \quad \text{para } n \neq 1 \quad (55)$$

En la práctica se parte de un conjunto único de medidas de concentración frente al tiempo y se buscan, bien por medida directa o bien mediante interpolación, parejas de concentraciones que estén en relación 1:2. La primera de ambas medidas se toma como $[A_0]$, y el periodo transcurrido entre ambas como valor de $t_{1/2}$. De este modo, de un experimento único se obtienen varios conjuntos de valores de $t_{1/2}$ frente a $[A_0]$. Este método se puede generalizar para adaptarlo a cualquier otro periodo fraccionario. De hecho, el valor de se puede acomodar a los tiempos de medición realmente disponibles (Fogler, 2001; Kayode, 2001; Trambouze et al., 1988).

4.10 DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN PARA EL CASO DE FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE FeOx-H₂O₂ EN REACTORES BATCH (TIPO A)

Si la reacción de degradación del contaminante mediante FeOx-H₂O₂ fuese de orden cero, la ecuación de velocidad tomaría la siguiente forma:

$$v = k[A_0] = k \quad (56)$$

Y presentaría las siguientes características:

- ✓ Representación lineal de la relación tiempo versus concentración.
- ✓ Una velocidad de reacción constante en el tiempo.

Como se puede observar en la figura 43, en los casos estudiados de fototratamiento en los reactores tipo A, se presenta una cinética aproximada de orden cero cuando se grafica la concentración de fenol en función del tiempo de tratamiento. Para los procesos asistidos por radiación solar natural, resulta más apropiado la representación de los datos de concentración en función de la energía acumulada por el sistema de reacción (figura 44).

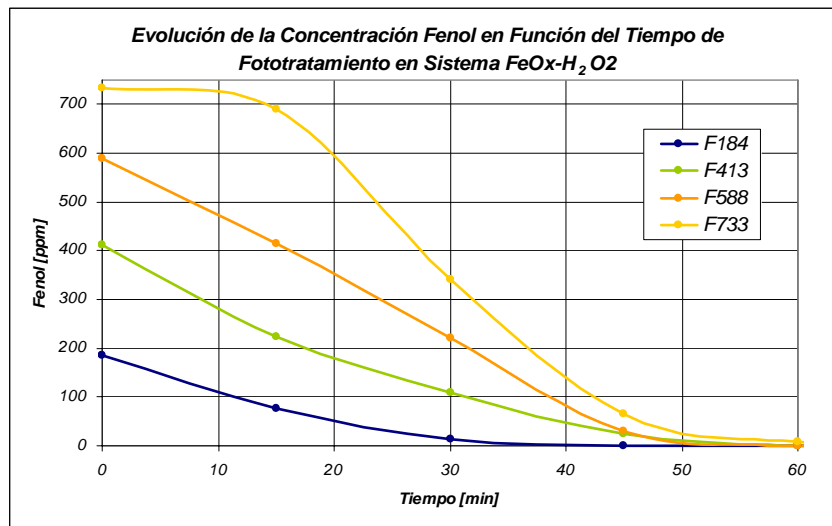


Figura 43. Estudio cinético de la fotodegradación de fenol asistida con FeOx-H₂O₂ en función del tiempo de tratamiento.

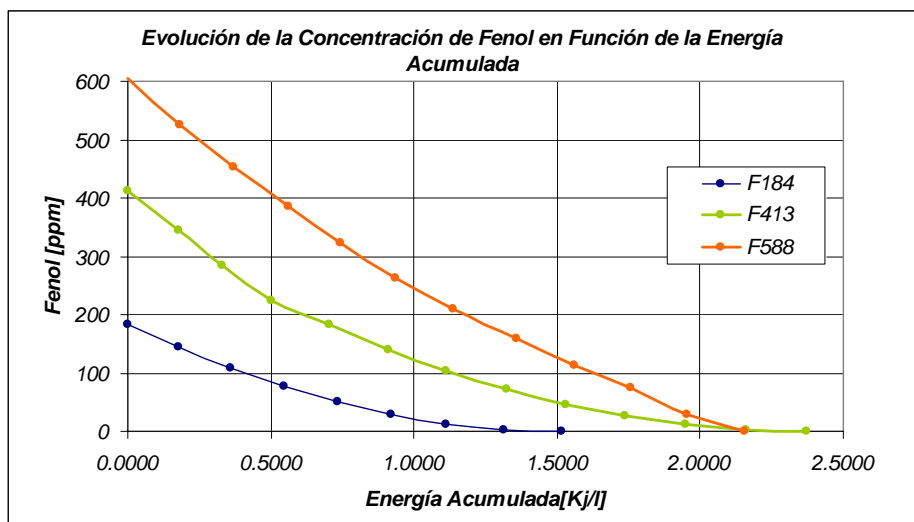


Figura 44. Estudio cinético de la fotodegradación de fenol asistida con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función de la energía acumulada.

Es importante recordar que el proceso de muestreo se realizó cada 15 minutos y que en algunos casos como en el de la figura 43 (curva F184) la eliminación del contaminante ocurrió antes del tiempo de muestreo más próximo (minuto 45 en la curva F184 de la figura 43). Teniendo en cuenta las limitaciones dentro del proceso de muestreo y como aproximación para el análisis cinético se descartó el último valor registrado en las curvas de degradación del fenol. El hecho anterior garantiza coeficientes de correlación superiores a 0.98 para todas las curvas de degradación de fenol en función de la energía acumulada. La representación modificada de los datos se muestra en la figura 45.

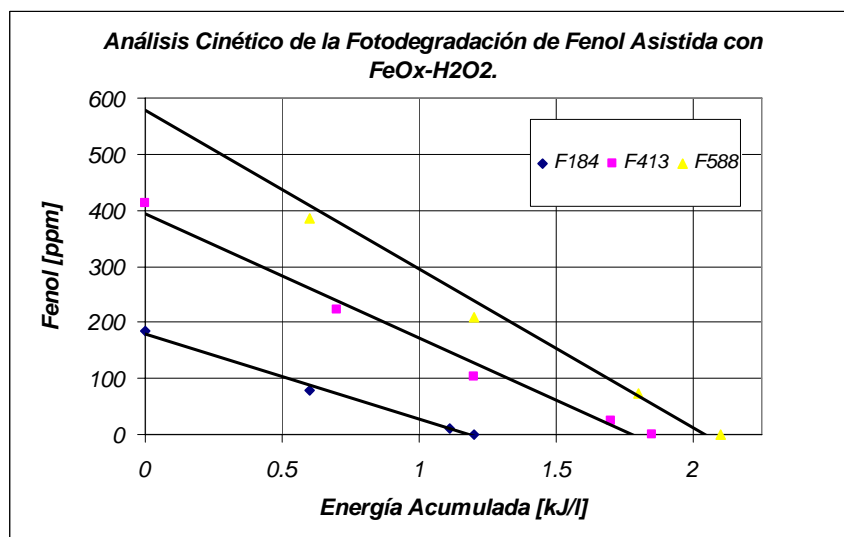


Figura 45. Análisis cinético de la fotodegradación de fenol asistida con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ en función de la energía acumulada.

Como se observa en la figura 45 existe una buena concordancia de los datos con el modelo lineal propuesto (cinética de orden cero) para la degradación fotoasistida de fenol en reactores batch (tipo A). Los datos del análisis de regresión se presentan en la tabla 29.

Tabla 29. Resultados del análisis cinético para el tratamiento de fenol mediante FeOx-H₂O₂ en función de la energía acumulada.

Concentración fenol [ppm]	Puntos experimentales	R ²	Constante cinética [mg/kJ]
184	4	0.9954	152.41
588	5	0.9864	221.79
733	5	0.9903	283.07

Con el propósito de confirmar la veracidad de los datos obtenidos se aplicó otro método de análisis, el del tiempo de vida media, a los datos para la degradación de fenol anteriores. El análisis del tiempo de vida media $t_{1/2}$ confirma una cinética de orden cero para el proceso de fototratamiento en cuestión. Los datos para el caso del tratamiento de una concentración de fenol de 184 ppm se muestran en la figura 46, los demás resultados se omiten.

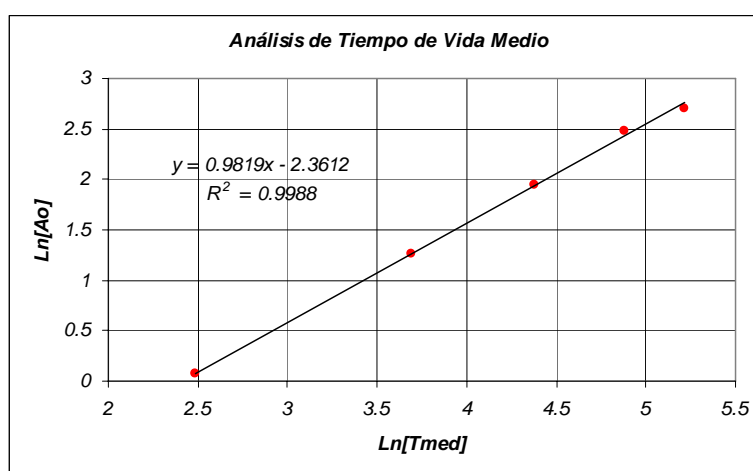


Figura 46. Estudio cinético de la degradación de fenol mediante análisis de vida media.

4.11 DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN PARA EL CASO DE TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE ELECTRODOS DSA (REACTOR D)

Para el caso del análisis cinético de la degradación de fenol mediante procesos electroquímicos en condiciones de flujo cerrado se procedió de la siguiente manera:

1. Propuesta de cinéticas probables (orden cero, uno y dos).
2. Graficar las ecuaciones de los ordenes supuestos en función del tiempo.
3. Análisis de regresión.
4. Propuesta del orden de reacción para el caso bajo estudio.

En éste caso se analizaron los resultados obtenidos para los electrodos de Ti/SnO₂ y Ti/TaOx para una corriente aplicada constante de 100 mA durante el tratamiento. Los pasos anteriores se omiten y se presentan los resultados para el caso de una cinética de primer orden, que presentó en todos los casos el mejor coeficiente de correlación.

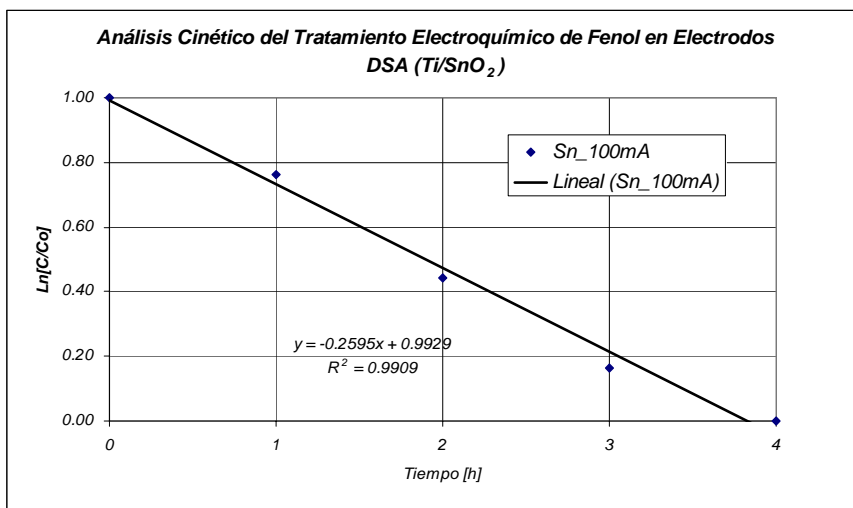


Figura 46. Estudio cinético de la degradación de fenol mediante procesos electroquímicos. Electrodo Ti/SnO₂.

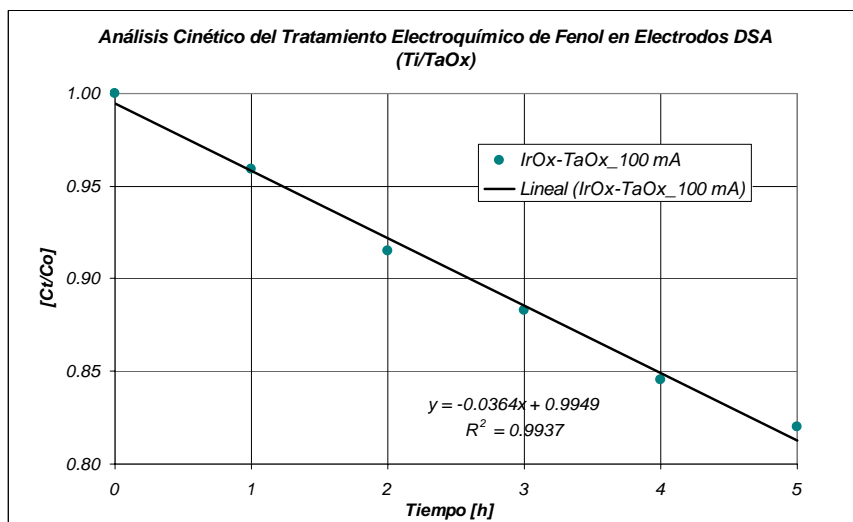


Figura 47. Estudio cinético de la degradación de fenol mediante procesos electroquímicos. Electrodo Ti/TaO_x.

El resumen de los datos obtenidos en el análisis cinético del proceso de tratamiento electroquímico de soluciones sintéticas de fenol se presenta en la tabla 30.

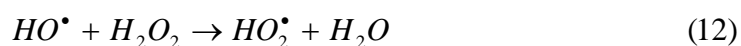
Tabla 30. Resultados del análisis cinético para el tratamiento electroquímico de fenol con electrodos DSA

Concentración fenol [ppm]	Electrodo	R ²	Constante cinética [h ⁻¹]
100	Ti/SnO ₂	0.9909	0.2595
100	Ti/TaO _x	0.9937	0.0364

4.12 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL FOTOTRATAMIENTO DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE FENOL MEDIANTE FeOx-H₂O₂ EN REACTORES BATCH (TIPO A)

Una de las características más llamativas de los procesos mediados con FeOx-H₂O₂ es la capacidad de operar en condiciones próximas a la neutralidad de manera eficiente, lo que posibilita su uso en un principio, en el desarrollo de sistemas híbridos (químicos y biológicos) para el tratamiento de efluentes más complejos. Durante la fase experimental quedó demostrada la posibilidad de extender no sólo el rango de operación del pH sino el de la carga de contaminante manejada en procesos mediados con ferrioxalato.

1. En ninguno de los casos estudiados para los procesos mediados con FeOx-H₂O₂ la presencia de peróxido presentó un efecto negativo en la velocidad de degradación del fenol, a diferencia de lo reportado por (Yoon et al., 2004 y Yoon et al, 2005) para concentraciones de contaminante del orden de 22 y 2.2 ppm de 2,4-D. En los estudios anteriores se argumenta que puede darse una reacción de secuestro de radicales HO[•] según la reacción:

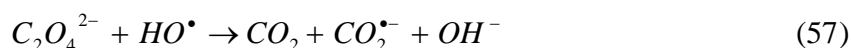


Las principales relaciones operativas de los trabajos de Yoon y colaboradores, se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 31. Análisis de las condiciones de operación en procesos FeOx-H₂O₂.

Prueba	Cont.	Concent. [ppm]	K ₂ C ₂ O ₄ /Fe ³⁺	K ₂ C ₂ O ₄ /Cont.	H ₂ O ₂ /K ₂ C ₂ O ₄	H ₂ O ₂ /Cont.	Fuente
1	2,4-D	22	8.89	22.53	0.682	15.45	Yoon et al., 2004
2	2,4-D	22	889	22.53	0.682	15.45	Yoon et al., 2004
3	2,4-D	2.2	889	226	0.068	15.45	Yoon et al., 2005
4	2,4-D	2.2	889	226	1.46	154	Yoon et al., 2005
5	Fenol	184	15	1.5	3.66	5.5	Autor
6	Fenol	413	15	1.5	3.66	5.5	Autor

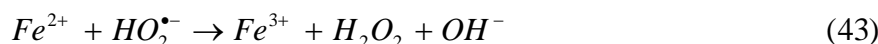
La reacción 12 es sólo una de las reacciones de secuestro que ocurren dentro del fotorreactor, si se tiene en cuenta que las pruebas 5 y 6 indican que los sistemas tratados en éste proyecto manejan relaciones más elevadas de H₂O₂/K₂C₂O₄, el efecto negativo (secuestro) puede ser atribuido más bien al exceso de oxalato en solución (ver además columna 4 en la tabla 31) según la reacción en medio acuoso (pH=5-6) mostrada a continuación:



La hipótesis anterior se puede confirmar igualmente con los experimentos presentados en la tabla 17, en los cuales se muestra que: relaciones elevadas de K₂C₂O₄/Fe³⁺ reducen la conversión de fenol a pH=5.5-5.7 y que son valores próximos a los manejados en los trabajos de Yoon y colaboradores. Los datos presentados en la tabla 19 muestran igualmente el efecto negativo de un exceso de oxalato sobre el valor reconocido como mejor condición operativa dentro de éste trabajo (columnas 3 y 4 en tabla 19). Las pruebas realizadas de fototratamiento mediante FeOx-H₂O₂, mostraron que la complejación de éste sistema era tan fuerte que en ausencia de radiación incluso las reacciones Fenton tradicional se veían fuertemente afectadas

dentro del reactor (figura 19) y que aún después de 330 minutos de tratamiento la degradación del fenol era prácticamente nula.

2. Otra característica de interés en los procesos mediados con FeOx-H₂O₂, es la capacidad de generación in situ de peróxido como lo muestran las siguientes reacciones en medio acuoso en condiciones próximas a la neutralidad, pH=5-6 (Yoon et al., 2004; Yoon et al., 2005):



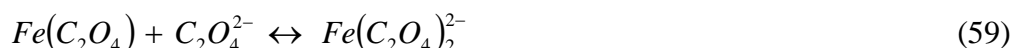
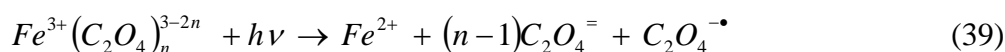
Tal posibilidad podría jugar un papel importante en la sustitución de la fuente externa de peróxido y que es requisito para los procesos tipo Fenton y foto Fenton. Para determinar la factibilidad de la hipótesis anterior, se recurrió a valorar la cantidad de peróxido de hidrógeno formada (expresada en ppm) dentro del fotorreactor A. La figura 22, muestra en un principio que es factible la producción del oxidante, pero las concentraciones instantáneas son tan bajas (entre 1 y 10 ppm aproximadamente) que es poco probable que tengan un efecto positivo sobre el contaminante problema. Se debe recordar que para la remoción de 200 ppm de fenol mediante procesos foto Fenton o FeOx-H₂O₂, se requieren al menos 1100 ppm de H₂O₂ para llevar a cabo la reacción de manera eficiente en condiciones de pH natural (5.5-6) o de pH ácido (2.8 a 3.0). Asimismo, es importante no sólo la eliminación del contaminante objetivo, también es importante garantizar la destrucción o biocompatibilización de subproductos (que pueden ser más tóxicos que el compuesto inicial) para hacer uso de la alternativa de generación in situ de peróxido mediante FeOx. Dicha alternativa sería viable en el caso de tener contaminantes en concentraciones del orden de micro y nano gramos.

3. A partir de los datos reportados en literatura (Pignatello, 1993; Pignatello, 1996; Yoon et al., 2004; Rodríguez et al., 2005; Mijangos et al., 2006), se pueden establecer dos vías principales de degradación para el fenol en procesos tipo FeOx-H₂O₂:

- ✓ Vía oxidativa (en presencia de H₂O₂ y/o O₂).
- ✓ Vía reductiva (en ausencia de H₂O₂ y O₂)

La vía oxidativa implica según lo observado en las pruebas FeOx-H₂O₂ entre 184-733 ppm reacciones mediadas por radicales HO[•] que mostraron una alta eficiencia en la degradación del fenol y la vía reductiva que para los casos estudiados a concentraciones de 200 mg/L en los reactores A, implicaban bajas remociones de fenol y la generación de sustancias más complejas como benzoquinonas, hidroquinonas, quinhidronas y complejos de coordinación (Pignatello, 1993; Yoon et al., 2004; Mijangos et al., 2006)

4. Como complemento al punto 3, podemos decir que los reactivos intermedios formados durante las fotólisis del sistema FeOx-H₂O₂ como: CO₂^{•-}, O₂^{•-} no son una alternativa viable en la descontaminación desde el punto de vista ambiental de efluentes con cargas orgánicas altas (en el orden de cientos de partes por millón). Debido a que las restricciones para considerar un efluente biocompatible implican la remoción del contaminante problema, la de sus productos de degradación y la de los reactivos empleados durante el fototratamiento que puedan inhibir los procesos biológicos subsiguientes.
5. Se ha reportado en literatura (Pignatello, 1993; Safarzadeh-Amiri et al., 1997; Kwan et al., 2003; Yoon et al., 2004; Yoon et al., 2005) que una vez iniciada la irradiación de la muestra se alcanza una concentración estable de Fe²⁺ que depende básicamente del siguiente conjunto de reacciones:



La concentración de cada especie es función del pH como se muestra en la figura 48 según Yoon y colaboradores (2005).

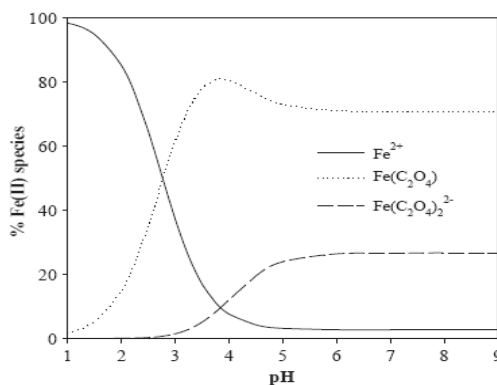


Figura 48. Simulación de la especiación para el Fe^{2+} . Fuente: (Yoon et al., 2005).

Teniendo en cuenta la figura anterior la especie predominante en solución es $Fe(C_2O_4)$ para las condiciones operacionales utilizadas en el fototratamiento de fenol con $FeOx-H_2O_2$ en este trabajo (pH=5-6).

Sedlak y colaboradores (1993), reportan que la especie $Fe(C_2O_4)$ reacciona de tres a cuatro ordenes de magnitud más rápido con el H_2O_2 que el propio Fe^{2+} en una reacción tipo Fenton, generando radicales HO^\bullet como se muestra en las siguientes reacciones:



Para el caso del Fe^{3+} , las especies predominantes se muestran en la figura 49:

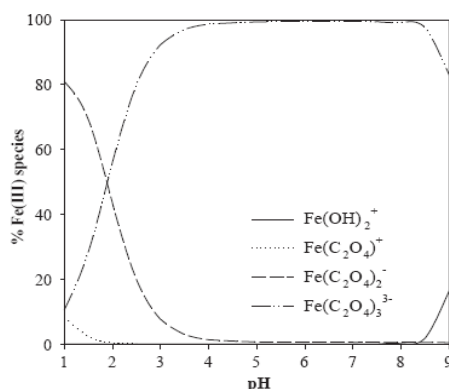
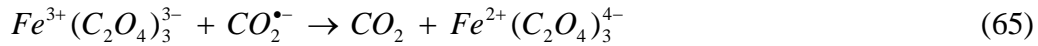
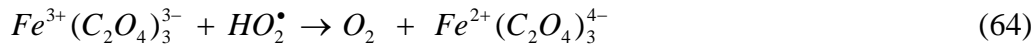
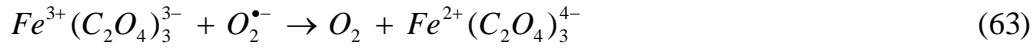
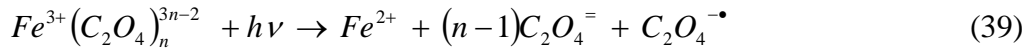


Figura 49. Simulación de la especiación para el Fe^{3+} . Fuente: (Yoon et al., 2005).

Se puede apreciar (figura 49) igualmente que la especie dominante dadas las condiciones de trabajo utilizadas en éste proyecto es $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ que presenta una eficiencia de fotorreducción mayor que el $Fe(C_2O_4)^+$ y el $Fe(OH)^+$ según lo reportado por Yoon y colaboradores (2005). A

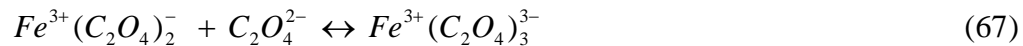
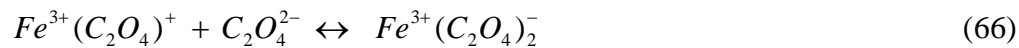
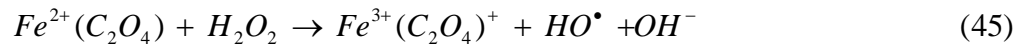
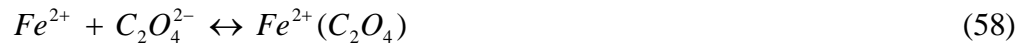
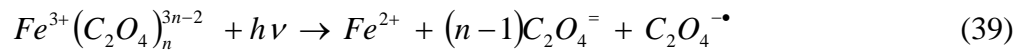
partir de los datos anteriores podemos pensar que las principales reacciones que intervienen en los procesos FeOx-H₂O₂, se pueden resumir así:



De las reacciones mostradas (39, 41 y 62-65), las reacciones (63-65) son poco importantes en comparación con la reacción 39 dada la fotoactividad de la especie involucrada. Recordando que las especies dominantes a pH (5-6) para el ion ferroso, tenemos las siguientes reacciones de equilibrio:



Agrupando las reacciones anteriores podemos proponer de manera cualitativa la siguiente serie de reacciones para explicar los procesos FeOx-H₂O₂ en condiciones próximas a la neutralidad (pH=5-6):



El esquema gráfico de la serie de reacciones postuladas se muestra en la figura 50 y de manera adicional podemos mencionar que:

- ✓ En un sistema FeOx-H₂O₂ operando con bajas relaciones de K₂C₂O₄ a pH (5-6) la serie de reacciones encerradas por la línea punteada negra serían las dominantes en detrimento de las reacciones de regeneración de la especie Fe(C₂O₄)₃³⁻ (reacción 67) que son las que aportan el Fe²⁺ para la reacción Fenton.
- ✓ Una relación elevada de K₂C₂O₄ trae como consecuencia la aparición de las reacciones de secuestro de radicales HO[•], y la complejación del Fe²⁺ en solución inhibiendo la reacción Fenton. Se pudo observar durante las pruebas de fototratamiento que en ausencia de contaminantes se presentaba una fuerte evolución de gases asociados a la degradación del oxalato hasta CO₂ (línea punteada roja).
- ✓ La etapa final del ciclo comienza con la aparición de un precipitado amarillo-naranja que se supone sea hidróxido de hierro dadas las condiciones de pH de la muestra fototratada. Después de 45 minutos de finalizada la prueba, el hierro presente en la muestra precipita obteniéndose un residuo de color naranja y un sobrenadante cristalino.

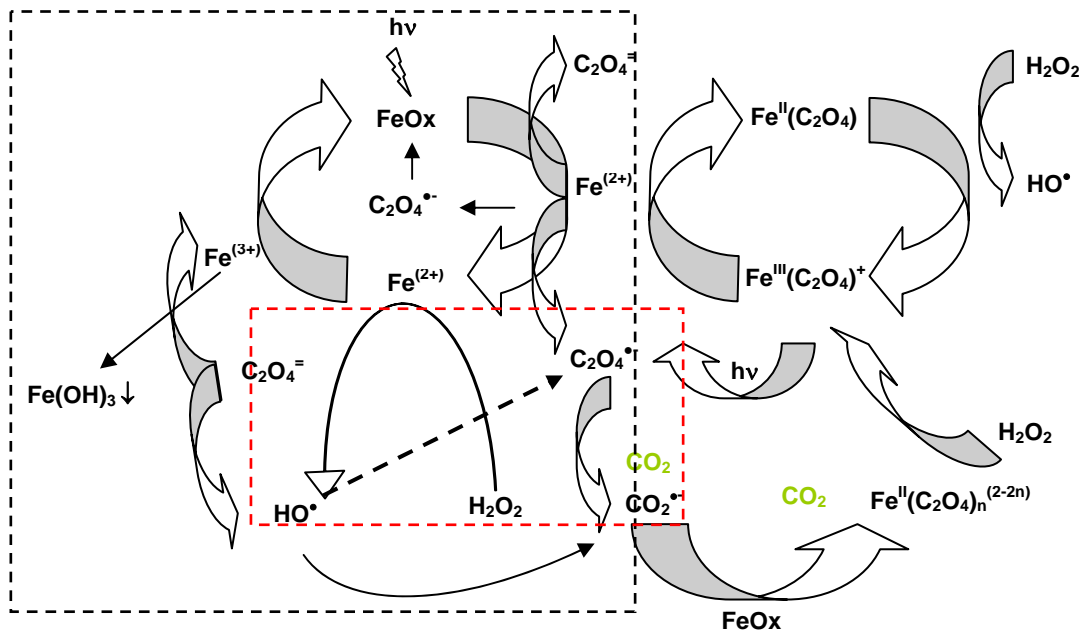


Figura 50. Esquema probable de las reacciones FeOx-H₂O₂ adaptado de Zuo et al., (1992)

Se puede plantear adicionalmente un esquema más sencillo (más generalizado) e igualmente útil para la comprensión de las rutas de degradación del sistema FeOx-H₂O₂ a pH=5-6, como se aprecia en la figura 51.

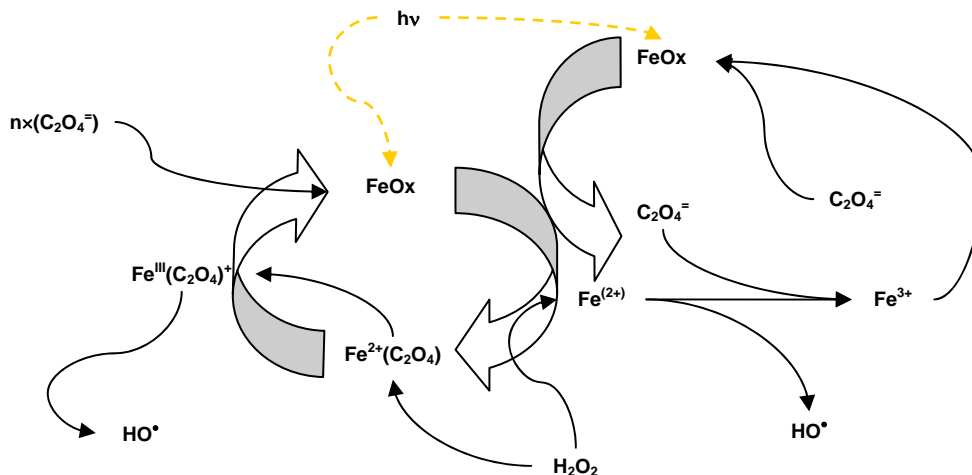


Figura 51. Esquema simplificado de las reacciones FeOx-H₂O₂. Adaptado de Zuo et al., (1992)

6. Durante el proceso oxidativo mencionado anteriormente se pueden generar numerosos compuestos intermedios, que pueden dificultar la postulación de un mecanismo de reacción para el fenol. Es aceptado que el mecanismo de degradación del fenol implica al menos los siguientes pasos (Rodríguez, 2003; Mijangos et al., 2006):

- ✓ Formación de intermediarios de tipo quinónico y complejos de hierro.
- ✓ Ruptura del anillo aromático y generación de ácidos de cadena corta
- ✓ Mineralización de intermediarios.

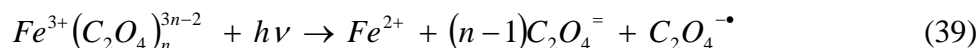
La primera etapa puede ser confirmada por el cambio de coloración inmediato que sufre la solución fototratada y por las curvas de generación-degradación de subproductos de proceso, en las cuales se verifica que a medida que desaparece el fenol las concentraciones de p-benzoquinona se orientan hacia un máximo (ver figura 25, por ejemplo). Al mismo tiempo que aparece la p-benzoquinona, el ácido succínico y el ácido maléico (no cuantificado) y que son productos de la ruptura del anillo aromático comienzan a ser detectados. A continuación se presenta una reducción en la concentración del ácido succínico (de cuatro carbonos) y maléico (de cuatro carbonos) y la aparición del ácido oxálico (de dos carbonos) dentro del medio de reacción (ver figura 32, por ejemplo).

Para la tercera etapa se verifica la reducción de la concentración del ácido oxálico y la eliminación total de las trazas de compuestos ya mencionados. La solución tratada vuelve a ser incolora alcanzando mineralizaciones superiores al 83% en el caso de procesos FeOx-H₂O₂ en condiciones de pH natural y valores superiores al 98% para el caso de procesos foto Fenton (tradicional y con hierro cero valente).

7. Se ha mencionado en varias oportunidades la fuerte dependencia en los procesos Fenton, foto Fenton y FeOx de la presencia de peróxido para llevar a cabo la degradación del fenol. Resulta bastante notable que a pesar de su desaparición dentro de los primeros 60 minutos de prueba del oxidante, prosiga la degradación de los intermediarios generados (ver figura 39).

Se ha reportado en la literatura el efecto positivo de la adición de quinonas en el ciclo catalítico del hierro (Mijangos et al., 2006; Zhao et al., 2006) las cuales favorecen de manera notable en presencia de peróxido, en fase oscura o en presencia de radiación UV la degradación del colorante verde de malaquita (Zhao et al., 2006). Teniendo en cuenta la limitación de oxidante y de solubilidad del Fe³⁺ debido al pH en las pruebas con soluciones sintéticas de fenol reportadas en este trabajo, se podría explicar la degradación mediante FeOx-H₂O₂ de la siguiente manera:

- ✓ Complejación del hierro presente en solución con el ácido oxálico (formación de carboxilatos) generado durante la degradación del fenol y mineralización de la molécula según las siguientes reacciones (reacciones FeOx+UV visible):



- ✓ Dada la insolubilidad del Fe³⁺ en condiciones próximas a la neutralidad es sensato esperar la precipitación en forma de hidróxido del mismo, lo que afectaría el desarrollo de los mecanismos foto Fenton y Fenton. En este punto podemos suponer, según lo reporta Gernjak, (2006), Mijangos y colaboradores (2006), que la presencia de quinonas favorecerá la reducción a la especie (Fe²⁺) según las reacciones:

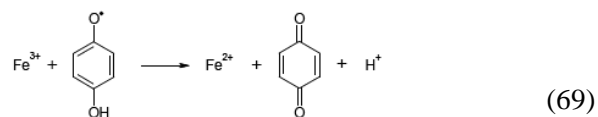
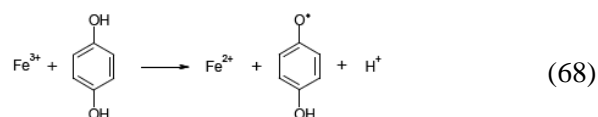


Figura 52. Efecto de los mediadores redox en el ciclo catalítico del hierro en procesos avanzados de oxidación. Fuente: (Gernjak, 2006)

Según Gernjak (2006), a partir del análisis de los potenciales redox de los pares (quinona/hidroquinona=0.30 V vs ENH) y (Fe^{3+} -Acido orgánico) se tiene que las reacciones mostradas en la figura 52 son favorecidas termodinámicamente generando Fe^{2+} para continuar con el ciclo catalítico del hierro (Zhao et al., 2006). El Fe^{2+} , puede igualmente acomplejarse con los ácidos carboxílicos generados y mineralizarlos como se expone en las ecuaciones 39 , 41 y 62 en procesos mediados con ferroxalato (Kwan et al., 2003).

Como es de suponerse, el mecanismo real es mucho más complejo de lo expuesto anteriormente y todavía no logra explicar de manera satisfactoria la lenta desaparición de las quinonas en ausencia de oxidante, por lo que se puede esperar que reacciones semejantes a las mostradas en la figura 52 conduzcan al rompimiento del anillo aromático mediante formación de radicales aromáticos (tipo abductor), facilitado quizás por la formación in situ de peróxido y a la posterior reacción con el Fe^{2+} regenerado por los mediadores redox (Mijangos et al., 2006; Zhao et al., 2006).

CAPÍTULO 5

TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE RELLENO SANITARIO.

El objetivo de este capítulo es aplicar los procesos avanzados de oxidación tipo $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ y foto Fenton con hierro cero valente en la remediación de un efluente real. Se busca en este caso la reducción de la toxicidad de un lixiviado maduro (con una edad mayor a 10 años), generado en un tiradero de basura ubicado en Temixco, Morelos.

La razón de biodegradabilidad calculada en los laboratorios de la Universidad Iberoamericana, indican que se trata de un efluente altamente biorecalcitrante ($\text{BOD}_5/\text{COD} < 0.03$), lo que lo convierte en un efluente no tratable en un principio por procesos biológicos convencionales.

5. RELLENOS SANITARIOS

El relleno sanitario es entendido hoy en día como aquella instalación destinada a la disposición final de residuos sólidos no reciclables ni aprovechables, diseñada para minimizar los impactos ambientales y reducir los riesgos sanitarios potencialmente generables por dichos residuos, amén de controlar las reacciones y procesos propios de su descomposición dentro del mismo relleno, mediante procedimientos previstos y concebidos (MMA, 2002; Greenpeace, 2005).

La selección del método a utilizar para la operación del relleno sanitario debe realizarse con base en las condiciones topográficas, geotécnicas e hidrogeológicas del sitio seleccionado para la disposición final de los residuos. Debe establecerse el perfil estratigráfico del suelo y el nivel de acuíferos freáticos permanentes y transitorios. Los métodos más recomendables son: (MMA, 2002; Greenpeace, 2005).

- Método de zanja o trinchera.
- Método de área.
- Método de rampa.
- Método combinado.

5.1 CARACTERISTICAS BASICAS DE UN RELLENO SANITARIO

Todo relleno sanitario debe tener un sistema de impermeabilización en el fondo y debe contar con un sistema de recolección y evacuación de aguas de escorrentía y lixiviados. Para el dimensionamiento de las celdas, el ancho debe estar definido por el número de vehículos que llegan simultáneamente o con intervalos de 5 minutos y el largo debe estar definido por la cantidad de residuos sólidos que llega al relleno en un día. Para los niveles medio y bajo de complejidad la altura se debe limitar a 1.5 m. incluido el material de cobertura, si este es manual. Para los niveles alto y medio alto de complejidad la altura máxima de la celda diaria debe ser de 3 m incluidos el espesor de los residuos a disponer y el material de cubierta requerido, pero de todas maneras la altura depende de la estabilidad del sitio. La estabilidad de los taludes que conforman el relleno sanitario debe ser verificada teniendo en cuenta la caracterización de los residuos y el esfuerzo cortante a lo largo de las interfaces para lo cual debe ensayarse el material y evaluar el ángulo de fricción en la interfase. (MMA, 2002; Greenpeace, 2005).

5.2 REACCIONES DE DEGRADACIÓN

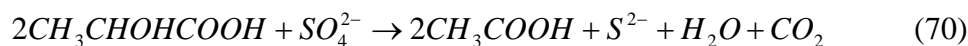
La mayor parte de los residuos sólidos generados en las viviendas (el 50% cuando menos) son de tipo orgánico, los cuales se degradan gradualmente a través de cinco fases dentro de un relleno sanitario (MMA, 2002; Greenpeace, 2005).

5.2.1 HIDRÓLISIS AEROBIA

En esta fase los componentes orgánicos biodegradables de los residuos sólidos urbanos sufren descomposición microbiana durante la disposición en un relleno sanitario, y poco después, se inicia la descomposición biológica bajo condiciones aerobias, ya que hay cierta cantidad de aire atrapado dentro del relleno sanitario. Durante esta etapa los microorganismos convierten algunos hidratos de carbono en azúcares simples (como la glucosa), dióxido del carbono y agua (MMA, 2002; Greenpeace, 2005).

5.2.2 HIDRÓLISIS Y FERMENTACIÓN

A medida que desciende el oxígeno comienzan a desarrollarse condiciones anaerobias y el relleno sanitario se convierte en anaerobio; el nitrato y el sulfato, que pueden servir como receptores de electrones en reacciones de conversión biológica, a menudo se reducen a nitrógeno y sulfuro de hidrógeno, como se ilustra en las ecuaciones siguientes: (MMA, 2002; Greenpeace, 2005).



El proceso implica la transformación mediada por enzimas (hidrólisis), de compuestos con alto peso molecular (por ejemplo lípidos, polisacáridos, proteínas y ácidos nucleicos en compuestos aptos para ser utilizados por los microorganismos como fuentes de energía y de carbono celular (MMA, 2002; Greenpeace, 2005).

5.2.3 ACETOGÉNESIS

Representa la conversión microbiana de los compuestos resultantes de la fase anterior en compuestos intermedios de bajo peso molecular, como son el ácido acético (CH_3COOH) y pequeñas concentraciones de ácido fúlvico y otros ácidos más complejos. El dióxido de carbono es el principal gas generado durante esta fase. También se producen cantidades pequeñas de hidrógeno (H_2). La demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) y la demanda química de oxígeno (DQO) se incrementan significativamente en esta fase, debido a la disolución de ácidos orgánicos en el lixiviado, con unos valores de biodegradabilidad entre 0.4 y 0.7, indicando que se trata de un efluente biodegradable (MMA, 2002; Greenpeace, 2005).

5.2.4 METANOGÉNESIS

En esta fase, las bacterias convierten el ácido acético en metano y CO_2 . El hecho anterior causa que el pH dentro del relleno sanitario suba a valores más neutros, es decir, en el rango de 6.8 a 8. A continuación, el pH del lixiviado, subirá, y se reducirán las concentraciones de DBO_5 , DQO y el valor de conductividad del lixiviado (MMA, 2002; Greenpeace, 2005).

5.2.5 MADURACIÓN Y ESTABILIZACIÓN

Esta fase se produce después de convertirse el material orgánico biodegradable en CH_4 y CO_2 . Durante esta fase, la velocidad de generación de metano en el relleno sanitario disminuye significativamente, porque la mayoría de los nutrientes se han separado con el lixiviado durante las fases anteriores, y los sustratos que quedan en el relleno sanitario son de degradación lenta. Los principales gases de relleno sanitario durante esta fase siguen siendo CH_4 y CO_2 . Según las medidas de sellado del relleno sanitario, también pueden encontrarse pequeñas cantidades de nitrógeno y oxígeno en el gas del relleno sanitario. Durante la fase de maduración, el lixiviado contendrá ácidos húmicos y fúlvicos (moléculas complejas de alto peso molecular), que son difíciles de degradar biológicamente. Finalmente, las condiciones pueden tornarse nuevamente aerobias (debido principalmente a fracturas dentro de las cárcavas) y es allí cuando el relleno se encuentra estabilizado (MMA, 2002; Greenpeace, 2005).

5.2.6 REACCIONES QUÍMICAS

Dos tipos generales de reacciones químicas tienen lugar dentro de la masa de residuos sólidos en descomposición en un relleno sanitario. La primera de ellas, involucra reacciones de oxidación a causa del oxígeno atrapado en los residuos dispuestos. El segundo tipo de reacción es de ácido-metal, debido a la presencia de ácidos orgánicos y CO_2 . Estos procesos movilizan los iones metálicos y sales que son los contaminantes potenciales. Sin embargo, una vez que la generación del metano se establece en el relleno (metanogénesis) se genera menos ácido y generalmente se retienen metales (MMA, 2002; Greenpeace, 2005).

5.2.7 REACCIONES FÍSICAS

Los efectos del agua cuando entra en contacto con los residuos dispuestos, hacen que se favorezca la disolución de materiales solubles, los cuales quedan disponibles para procesos de absorción y adsorción (MMA, 2002; Greenpeace, 2005).

Para finalizar, debemos entender que la metanogénesis es la etapa crítica en el proceso de degradación, por las características de las bacterias que la llevan a cabo, y por ser la más lenta de todo el proceso. Actualmente está ampliamente aceptado que la degradación de la materia orgánica sigue la serie de etapas discutida con anterioridad, la cual se puede resumir en el siguiente diagrama de flujo (Rodríguez et al., 2006):

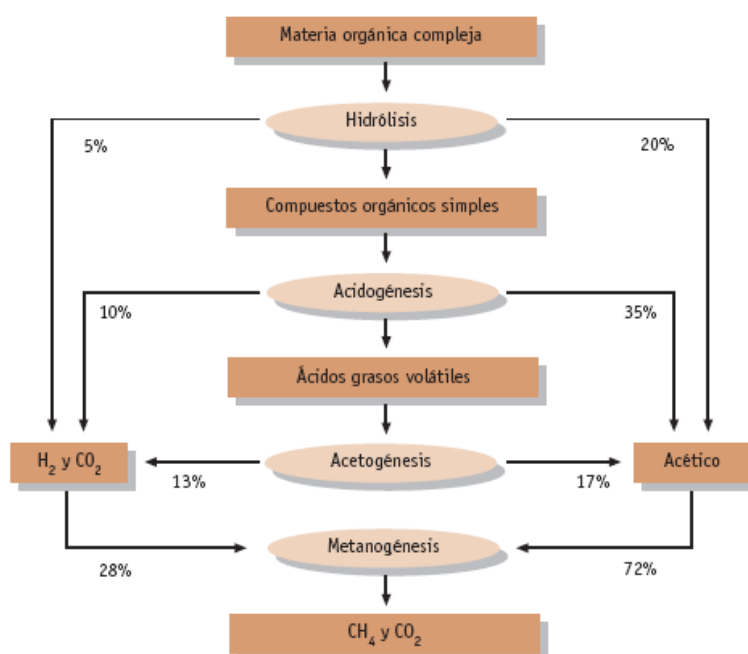


Figura 53. Esquema simplificado del proceso de degradación anaerobia. Fuente: Rodríguez et al., 2006

Tanto las variables físicas como las químicas influyen en el hábitat de los microorganismos. En los procesos anaerobios es importante tener en cuenta la influencia de factores medioambientales. Las bacterias formadoras de metano son las más sensibles a estos factores, por lo que un funcionamiento inadecuado de las mismas puede causar una acumulación de productos intermedios (ácidos) y desestabilizar por completo el sistema (MMA, 2002; Greenpeace, 2005; Rodríguez et al., 2006).

5.3 COMPOSICIÓN DEL LIXIVIADO DE UN RELLENO SANITARIO

Se entiende por lixiviado el líquido residual que es generado en la descomposición bioquímica de los residuos o como resultado de la percolación de agua a través de los residuos en proceso de degradación, este líquido tiende a salir, por gravedad, por la parte inferior del Relleno Sanitario, hasta que una capa impermeable lo impida.

El agua que se introduce en el seno de la masa de residuos, debido principalmente a fuentes externas (agua lluvia, drenaje superficial, aguas subterráneas, entre otras), se filtra a través de los residuos sólidos en descomposición lo que produce la lixiviación de materiales biológicos y compuestos químicos, tanto orgánicos como inorgánicos. Este proceso da lugar a la aparición de unas corrientes líquidas caracterizadas principalmente por un gran número de sustancias, con valores a menudo extremos de pH, alta carga orgánica y metales pesados, así como por su intenso mal olor (MMA,2002; Lopes de Morais, 2005).

En condiciones normales, el lixiviado se encuentra en el fondo de los rellenos sanitarios. Desde allí el movimiento es a través de los estratos subyacentes, aunque también ocurre algún movimiento lateral, dependiendo de las características del material circundante y de la forma del suelo que soporta el lleno (topografía, pendiente, tipo de suelo, forma de la cuenca, etc.). De acuerdo con los conocimientos actuales, las cantidades de lixiviados pueden determinarse según el grado de compactación del relleno: (MMA, 2002; Lopes de Morais, 2005).

- Rellenos compactados con compactadores: 25% de la tasa de precipitación anual (aproximadamente 5 m³/ha/d para el caso de 750 mm de precipitación anual)
- Rellenos compactados con orugas: 40% de la tasa de precipitación anual (aproximadamente 9 m³/ha/d para el caso de 750 mm de precipitación anual).

Las cantidades de lixiviados para rellenos se ubican aproximadamente entre estos valores. En la práctica pueden darse desviaciones de estos valores, condicionadas por particularidades locales. Al calcular las cantidades de lixiviados hay que tener en cuenta que, por lo general, su producción no está distribuida en forma equitativa a lo largo del año (MMA, 2002). En la tabla 32, se muestran los principales factores que afectan la composición del lixiviado de un relleno sanitario (MMA, 2002; Lopes de Morais, 2005; Greenpeace, 2005; Pacheco, 2004; Rodríguez et al., 2006).

Tabla 32. Factores que influyen en las características del lixiviado de relleno sanitario.

Características De Los Residuos Sólidos	Composición, granulometría, humedad, edad del residuo, pretratamiento.
Condiciones Ambientales	Régimen pluviométrico, temperatura, clima, características geológicas del terreno.
Características del Relleno	Aspectos constructivos de las celdas, balance hídrico, grado de compactación, propiedades del terreno, codisposición de residuos líquidos, irrigación, recirculación.
Procesos Internos	Hidrólisis, adsorción, biodegradación, especiación, disolución, reducción, fuerza iónica, tiempo de contacto, generación y transporte de gases.

Fuente: Lopes de Morais, 2005.

La variabilidad de la composición de los residuos dispuestos suele producir un percolado con contenidos elevados de metales pesados (según la edad del lixiviado), compuestos xenobióticos y microorganismos con efectos negativos sobre la salud humana (Silva, 2002; Lopes de Morais

2005; Pacheco 2004). Chirstensen y colaboradores (2001), a partir de una revisión bibliográfica proponen la clasificación de los contaminantes presentes en un lixiviado de relleno sanitario en cuatro grandes categorías:

1. Materia Orgánica Disuelta (MOD), expresada como DQO (Demanda Química de Oxígeno), o COT (Carbono Orgánico Total) e incluyendo metano, ácidos grasos volátiles (AGV) y compuestos biorecalcitrantes (compuestos húmicos y fúlvicos).
2. Macrocomponentes Inorgánicos: calcio, magnesio, sodio, potasio, amonio, hierro, manganeso, cloruros, sulfatos, sulfuros, carbonatos y metales potencialmente tóxicos como: cadmio, cromo, plomo, níquel, cobre, zinc.
3. Compuestos Orgánicos Xenobióticos: Los cuales pueden incluir una gran variedad de compuestos halogenados, compuestos fenólicos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, además de otras sustancias de características tóxicas.
4. Compuestos Traza: Son sustancias encontradas en menores concentraciones como: boro, arsénico, selenio, bario, litio, mercurio y cobalto.

Varios compuestos orgánicos como: ftalatos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, fenoles y compuestos aromáticos nitrogenados o clorados, también han sido detectados. Muchos de ellos tienen como fuente productos de uso diario, sin embargo, de acuerdo con Oman y Hinning (1993) es difícil asegurar que un compuesto encontrado en un lixiviado es proveniente de sustancias originalmente presentes en el relleno o es originado mediante procesos de degradación.

La toxicidad del lixiviado no puede ser atribuida únicamente a la presencia de grandes cantidades de compuestos recalcitrantes, metales pesados, elevada alcalinidad y la presencia del ion amonio. Se debe tener en cuenta el efecto sinérgico entre las diferentes sustancias presentes (Pacheco, 2004; Lopes de Morais, 2005).

Debido a la complejidad del lixiviado, su caracterización (composición global) se lleva a cabo a partir de análisis fisicoquímicos y de pruebas biológicas, entre las que se destacan (Silva, 2002; Lopes de Morais 2005; Pacheco 2004):

1. pH.
2. DQO.
3. COT.
4. DBO₅.
5. Nitrógeno Kjeldahl Total (NKT).
6. Nitrógeno Amoniacal (N-NH₃).
7. Alcalinidad.
8. Toxicidad (respirométrica por ejemplo).

Además de los parámetros anteriores existen una serie de relaciones entre ellos, de gran importancia que permiten clasificar el lixiviado generado: (Silva, 2002; Lopes de Morais 2005; Pacheco 2004).

- ✓ Razón de biodegradabilidad (DBO₅/DQO).
- ✓ Razón (Sulfatos/Cloruros).

La razón de biodegradabilidad, puede ser directamente relacionada con la fracción de materia orgánica biodegradable presente y es función de la fase de degradación en que se encuentra el relleno. La relación (sulfatos/cloruros) refleja el grado de anaerobiosis del lixiviado, ya que, a

medida que transcurre el tiempo las bacterias metanogénicas transforman el sulfato y sulfuro presente en el medio (Silva, 2002; Lopes de Morais 2005; Pacheco 2004).

Según Braig y colaboradores (1999) el lixiviado puede ser joven (reciente), intermediario y maduro (viejo). La clasificación se lleva a cabo a partir de las características presentadas con anterioridad y se explica a continuación.

Cuando se tienen valores elevados de la razón de biodegradabilidad (DBO_5/DQO) y de (DQO/COT) existe una presencia elevada de bacterias aerobias y facultativas, lo que se observa de rellenos recién construidos.

De acuerdo con Kjeldsen y colaboradores (2002) una baja relación (DBO_5/DQO) sugiere que el lixiviado contiene bajas concentraciones de ácidos grasos volátiles y concentraciones relativamente altas de ácidos húmicos y fúlvicos. A su vez, Kang y colaboradores (2002) determinan en sus estudios, que más del 60% del COD (Carbono Orgánico Disuelto) de un relleno en fase metanogénica esta en forma de sustancias húmicas. Estudios realizados por Rivas y colaboradores (2004) en los cuales se caracteriza un lixiviado de 12 años de edad proveniente de Badajoz (España) se encontraron los siguientes valores para la relación $(CT/DQO)=0.34-0.53$.

Harsem y colaboradores (1983) analizaron muestras de lixiviado en fase ácida y en fase metanogénica y encontraron que en las muestras jóvenes, más del 95% de la COD consistía en ácidos grasos volátiles con peso molecular inferior a 120 g/mol y apenas el 1.3% de la COD comprendían sustancias de peso molecular mayor a 1000 g/mol. En el lixiviado maduro, el 42% de la COD era constituido por sustancias de peso molecular mayor a 1000 g/mol.

Debido a que los microorganismos son los encargados de la degradación (tratamiento) de los efluentes más comunes, su incapacidad para degradar o transformar ciertas sustancias es un indicio de su persistencia en el medio ambiente o de su biorecalcitrancia. Esta incapacidad puede estar asociada a:

1. Estructura química compleja.
2. Acción tóxica de los compuestos presentes.
3. Interacción (sinergias) entre compuestos presentes.
4. Generación de compuestos tóxicos debido al metabolismo celular.

La biorecalcitrancia, puede estar relacionada con la presencia de compuestos de elevada masa molecular y de estructuras muy complejas (por ejemplo, sustancias húmicas), que son sustancias parcialmente aromáticas que no exhiben las características fisicoquímicas normalmente asociadas a compuestos de estructura orgánica bien definida (de Morais, 2005). La clasificación de las sustancias húmicas es meramente operacional y esta basada en las propiedades de solubilidad a diferentes valores de pH. El término ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF), y huminas (HU) hace referencia a las principales fracciones usadas hasta el día de hoy para describir los compuestos húmicos. La fracción de AH es aquella soluble a valores de pH alcalino, la fracción AF es aquella que después de la solubilización por álcalis, se mantiene soluble a cualquier valor de pH y la fracción HU es insoluble en todo el rango de pH (Lopes de Morais, 2005). La gran variabilidad en la composición de los lixiviados se refleja en la siguiente tabla tomada de Chirstensen y colaboradores, 2001.

Tabla 33. Composición media de un lixiviado de relleno sanitario.

PARÁMETRO	UNIDAD	RANGO
pH	-	4.5-9.0
Conductividad	[μ S/cm]	2500-35000
Sólidos Totales (ST)	[mg/l]	2000-60000
Carbono Orgánico Total (COT)	[mg/l]	30-29000
DBO ₅	[mg/l]	20-57000
DQO	[mg/l]	140-152000
Nitrógeno Orgánico	[mg/l]	14-2500
P total	[mg/l]	0.1-23
Cloruros	[mg/l]	150-4500
Sulfatos	[mg/l]	8-7750
HCO ₃ ⁻	[mg/l]	610-7320
K	[mg/l]	50-3700
Nitrógeno Amoniacal	[mg/l]	50-2200
Calcio	[mg/l]	10-7200
Magnesio	[mg/l]	30-15000
Hierro	[mg/l]	3-5500
Manganeso	[mg/l]	0.03-1400
Arsénico	[μ g/l]	0.01-1
Cadmio	[μ g/l]	0.0001-0.4
Cromo	[μ g/l]	0.02-1.5
Cobalto	[μ g/l]	0.005-1.5
Cobre	[μ g/l]	0.005-10
Plomo	[μ g/l]	0.001-5
Mercurio	[μ g/l]	0.00005-0.16
Níquel	[μ g/l]	0.015-13
Zinc	[μ g/l]	0.03-1000

Fuente: Chirstensen et al., 2001

Adicionalmente, según la edad del relleno se presentan los siguientes valores de composición para el lixiviado (Kjeldsen et al., 2002).

Tabla 34. Composición media de un lixiviado de relleno sanitario según la fase operativa.

PARÁMETRO	UNIDAD	FASE ANAEROBIA		FASE METANOGENICA	
		Rango	V. Medio	Rango	V. Medio
pH	-	4.5-7.5	6.1	7.5-9	8.0
DBO ₅	[mg/l]	4-40000	13000	20-550	180
DQO	[mg/l]	60-60000	22000	500-4500	3000
Biodegradabilidad		-	0.58	-	0.06
Sulfato	[mg/l]	70-1750	500	10-420	80
Calcio	[mg/l]	10-2500	1200	20-600	60
Magnesio	[mg/l]	50-1150	470	40-350	180
Hierro	[mg/l]	20-2100	780	3-250	15
Manganeso	[mg/l]	0.3-65	25	0.03-15	0.7
Zinc	[mg/l]	0.1-120	5.0	0.03-4	0.6

Fuente: Kjeldsen et al., 2002.

5.4 PROCESOS CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS

Muchos de los procesos aplicados al tratamiento de aguas residuales vienen siendo aplicados al tratamiento de lixiviado de relleno sanitario, dentro de los cuales se puede mencionar:

1. Sistemas Aerobios.
2. Sistemas Anaerobios.
3. Sistemas Aerobios-Anaerobios.
4. Oxidación Química.
5. Precipitación-Coagulación.
6. Adsorción con carbón activado (CA).
7. Procesos basados en membranas.

Las principales dificultades observadas dentro del tratamiento del lixiviado están asociadas a las altas concentraciones de materia orgánica (expresada como DQO), alta concentración de nitrógeno en forma amoniacal, componentes tóxicos orgánicos y metales pesados. A continuación se presenta un pequeño resumen de los procesos mencionados en la literatura (Lopes de Morais, 2005).

5.4.1 PROCESOS FISICOQUÍMICOS, COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN-SEDIMENTACIÓN

Se trata de una serie de procesos de uso común en la clarificación del contenido de materiales coloidales y sólidos en suspensión. El principio del proceso consiste en la neutralización de cargas del material en suspensión mediante la adición de agentes floculantes (sulfato de aluminio), después de la adición del agente coagulante se deja la mezcla en reposo para facilitar el proceso de aglutinación. Los coagulantes usados son clasificados en dos grandes grupos: (Pacheco, 2004; Lopes de Morais, 2005).

1. Agentes Inorgánicos: Sulfato de aluminio, cloruro férrico, sulfato ferroso, etc.
2. Agentes Orgánicos: derivados de poliacrilamida, biopolímeros.

Los polímeros sintéticos antes mencionados puede a su vez causar problemas ambientales y de salud pública, debido a que muchos de ellos no son biodegradables y pueden liberar en algunos casos sus correspondientes monómeros, este es el caso de la poliacrilamida (liberación de acrilamida) que es considerado un agente neurotóxico y cancerígeno (Zouboulis et al., 2004). Se debe observar que la eficiencia de esta clase de procesos esta asociada a los siguientes factores:

1. Naturaleza y dosis del agente coagulante.
2. Edad del lixiviado.
3. Tipo de aplicación (pretratamiento-postratamiento).

En la literatura disponible, por lo general, los procesos de coagulación-floculación están limitados al estudio de efectos de las diferentes variables en la conversión final, que por lo general se expresa como un porcentaje de reducción en la DQO y COT. El efecto tóxico asociado a la adición de productos químicos no se menciona (Pacheco, 2004; Lopes de Morais, 2005).

Por otro lado, la electrocoagulación es otra forma de llevar a cabo el proceso, ampliamente utilizada en el caso de tratamiento de aguas industriales. Consiste en la formación de los reactivos in situ mediante la utilización de una celda electrolítica. El ánodo suele ser de aluminio, formándose cationes de Al^{3+} , mientras en el cátodo se genera H_2 .

No hay reglas generales en cuanto a qué coagulante es más eficaz en cada caso. Normalmente, para un agua residual concreta, se hace un denominado “ensayo de jarras” donde se analiza la eficacia de los distintos productos (o mezclas de los mismos) así como el pH y dosificación óptima. Los equipos en los que se lleva a cabo este proceso, suelen constar de dos partes bien diferenciadas: Una primera donde se adicionan los reactivos, y se somete el agua a una fuerte agitación y durante un corto periodo de tiempo, con el objetivo de conseguir una buena y rápida mezcla de reactivos y coloide para llevar a cabo la coagulación. A continuación se pasa a una zona donde la agitación es mucho menos intensa y donde el agua permanece más tiempo. En este caso el objetivo es que se produzca la floculación (Pacheco, 2004; Lopes de Morais, 2005). De esta forma la materia en suspensión tiene unas características mucho más adecuadas para su eliminación mecánica (sedimentación por gravedad).

5.4.2 PROCESOS POR MEMBRANAS

Los procesos de separación por membranas son en general una variación de los procesos de filtración clásica. En el cual los medios filtrantes presentan tamaño de poro muy inferior en comparación con los procesos convencionales. Los procesos son conocidos como: (Pacheco, 2004; Lopes de Morais, 2005).

1. Microfiltración.
2. Ultrafiltración.
3. Nanofiltración.
4. Osmosis Inversa.

Los procesos por membranas han sido muy estudiados durante los últimos años. Según Trebout y colaboradores (2001) la tecnología de membranas, en especial la Osmosis Inversa ha sido ampliamente empleada en Europa. El empleo de la nanofiltración también ha ganado popularidad debido a la capacidad para la remoción de DQO. Amokrane y colaboradores (1997) reportan en sus estudios remociones de hasta un 95% en la DQO y los sólidos totales disueltos mediante Osmosis Inversa, para un lixiviado pretratado mediante: microfiltración y ultrafiltración.

Uno de los principales problemas de la tecnología de membranas esta asociado al alto consumo de energía (por la aplicación de elevadas presiones), al taponamiento de los poros del medio filtrante (que ocurre muy frecuentemente durante el tratamiento de lixiviado) y finalmente a la disposición de un lodo concentrado puede generar un nuevo foco de contaminación (Amokrane et al., 1997).

Finalmente, los procesos fisicoquímicos son empleados por lo general como pretratamiento, con el objetivo de facilitar un tratamiento subsecuente, que en general es de naturaleza biológica. Como se puede notar, la principal desventaja de estos sistemas es el transporte (y concentración) de la matriz contaminante. Adicionalmente, los pretratamientos de este tipo, contribuyen poco al aumento de la biodegradabilidad del lixiviado (eliminación de la fracción toxica), generando problemas de compatibilidad con el tratamiento biológico final (Pacheco, 2004; Lopes de Morais, 2005).

5.4.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO MEDIANTE SISTEMAS BIOLÓGICOS

Estudios realizados por Diamadopoulos (1994); Amokrane y colaboradores (1997); Tatsi y colaboradores (2003), demuestran que para un lixiviado joven se tiene una composición caracterizada por bajos pesos moleculares ($PM \leq 120$ g/mol) incluyendo un valor elevado de ácidos grasos volátiles; en estas condiciones la matriz puede ser tratada por procesos biológicos convencionales, específicamente por sistemas aerobios-anaerobios. Las variaciones estacionales que se presentan en la composición del lixiviado pueden afectar de manera severa el desempeño del sistema, por lo cual el proceso biológico debe estar en capacidad para absorber tales fluctuaciones. Debido a que el lixiviado maduro (viejo) presenta una biodegradabilidad inferior a 0.1, además de elevadas concentraciones de nitrógeno amoniacal ($NH_4^+ - N$), se inviabiliza en un principio los tratamientos biológicos, (Amokrane et al., 1997).

Zouboulis y colaboradores (2004), caracterizaron muestras de lixiviado sometidas a tratamiento biológico y encontraron que gran parte de la DQO residual estaba compuesta de sustancias orgánicas no biodegradables. En otro trabajo, Frascari y colaboradores (2004), analizaron muestras de lixiviado tratadas por sistemas de lagunas (TRH superior a 32 días) y muestran que a pesar que se ha dado una reducción apreciable de algunas sustancias inorgánicas (principalmente hierro), no se presentan una reducción significativa del color, lo cual indica una presencia de sustancias húmicas.

Una dificultad inherente al proceso biológico esta asociada a la formación de flóculos, que tienen una gran capacidad de adsorción, en este caso, el sistema biológico termina actuando como un sistema fisicoquímico concentrando los contaminantes biorecalcitrantes, por lo que finalmente, se requerirá de operaciones unitarias adicionales para completar el tratamiento (Pacheco, 2004; Lopes de Morais, 2005).

5.5. NORMATIVIDAD APLICABLE Y DESCRIPCIÓN DEL RELLENO SANITARIO DE TEMIXCO, MORELOS

La NOM-083-ECOL-1996 define que cualquier sitio de disposición final deberá tener una distancia mínima de 1,500 m con respecto a la traza urbana de la población por servir y en el caso de poblaciones rurales la distancia será de hasta 2,500 m. En caso de no cumplirse con esta restricción, se deberá demostrar que no existirá afectación alguna a los centros de población, ya que el riesgo es que después del inicio de las obras para el relleno sanitario, se construyan casas habitación alrededor, en un límite menor al establecido. Básicamente, el relleno sanitario deberá contar con obras de infraestructura, que comprenden básicamente:

- ✓ Impermeabilización del terreno
- ✓ captación de lixiviados y de biogás.

Antes de la construcción de celdas y ampliaciones de las mismas, el concesionario tiene que informar por escrito al concesionante, con copia a la Secretaría de Ecología del Gobierno del Estado de México, Dirección General de Planeación Ambiental. La información deberá contener:

1. Número de ampliación
2. Dimensiones y área de la celda a construir
3. Localización de la celda dentro del relleno sanitario (en un plano de conjunto).
4. Capacidad prevista (en metros cúbicos y toneladas)
5. Vida útil prevista

6. Fecha de construcción
7. Fecha de inicio de operaciones
8. Responsable de la obra.
9. Empresa subcontratada para realizar la obra.
10. Breve descripción de la obra.
11. Modificaciones a lo preestablecido en la Manifestación del Impacto Ambiental.

La información deberá ser entregada por lo menos 3 semanas antes de la fecha prevista al inicio de obra. La autoridad municipal se obliga a entregar la respuesta, haciendo las observaciones necesarias, al plazo correspondiente, en caso de no ser así, se tomara como autorización.

En el caso de que el relleno sanitario cuente con tratamiento de lixiviados, se recomienda la construcción de una laguna que contará con protección sintética (geomembrana de 1.5 mm de espesor) y un sistema de difusores de aire para permitir un tratamiento primario. El cambio del sistema requiere una autorización previa.

Para el control del biogás están previstos los pozos de venteo, se recomienda un mínimo de dos pozos por hectárea de relleno sanitario.

El relleno sanitario deberá estar delimitado por una cerca perimetral de malla ciclónica, para evitar el paso de animales y de personas ajenas al mismo.

Dada la importancia del impacto visual, ambiental y de salud pública, las zonas aledañas al relleno sanitario, la empresa o ente operador del relleno sanitario tiene que planear, ejecutar y controlar los métodos de operación dentro del sitio, incluyendo los caminos de acceso, que deberán estar libres de basura. En lo referente a sitios fuera de operación, los planes de clausura deberán reducir los impactos ambientales a través de los años, por lo que se contemplarán las acciones para:

1. Prevenir la infiltración de agua pluvial hacia el interior del relleno
2. Promover el drenaje de agua superficial fuera del sitio de disposición.
3. Prevenir la erosión de la cubierta final.
4. Prevenir la fuga incontrolada de biogás.

En la siguiente figura, se presenta un resumen de los impactos básicos causado por la operación de un relleno sanitario.

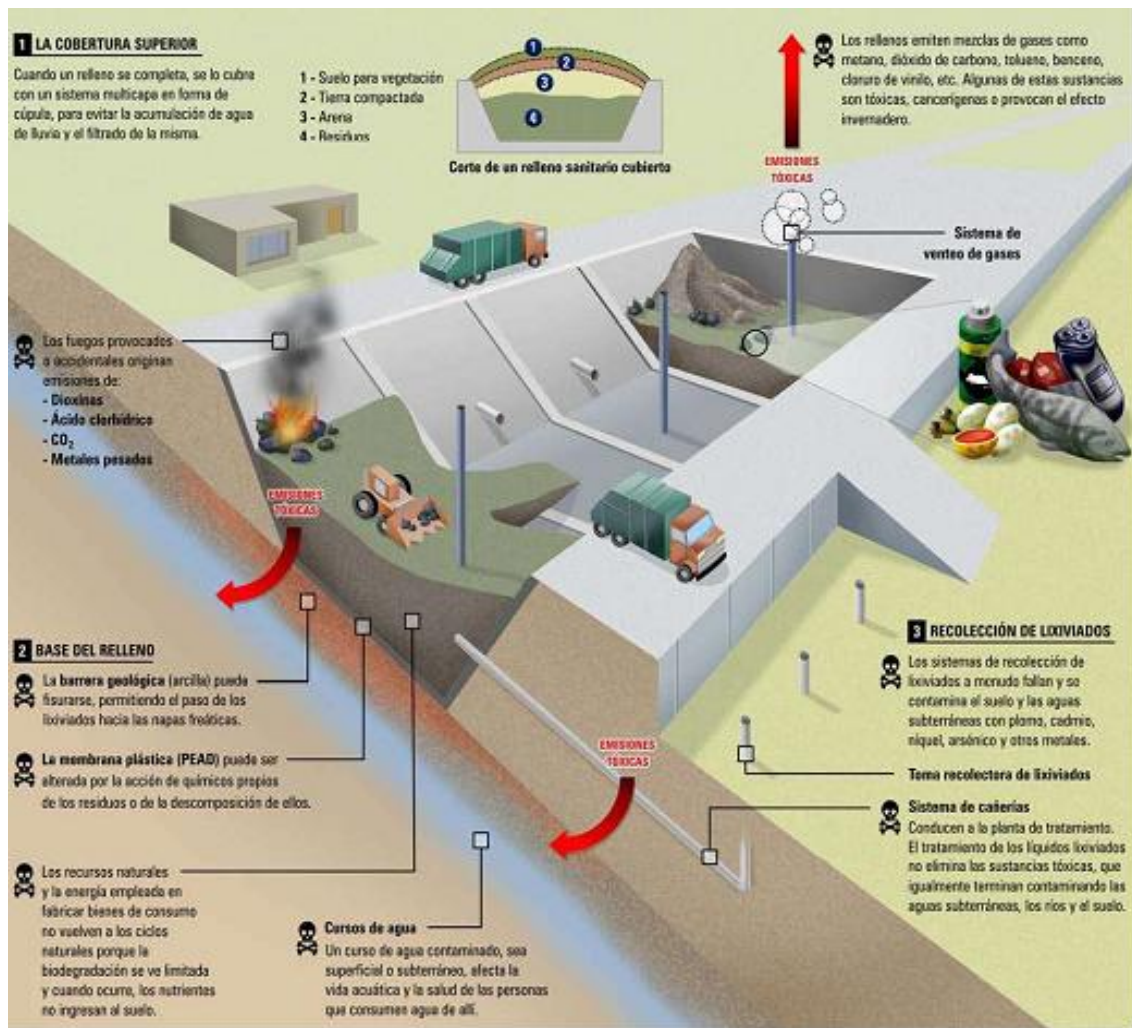


Figura 54. Impactos asociados a la operación de un relleno sanitario. Fuente: Resumen de los Impactos Ambientales y sobre la Salud de los rellenos Sanitarios. Greenpeace Argentina www.greenpeace.org.ar

Las figuras que se presentan a continuación corresponden al sitio de disposición de basuras en Temixco, Morelos, donde se tomaron las muestras de lixiviado para los estudios realizados en este trabajo. En las imágenes se destacan algunos de los aspectos que tienen alto impacto sobre el medio ambiente y la salud de los seres humanos.



Figura 55. Vista lateral del sitio de disposición de basuras, Temixco Morelos.



Figura 56. Zonas aledañas al sitio de disposición de basuras, Temixco Morelos.



Figura 57. Drenajes naturales de lixiviado, Temixco Morelos.



Figura 58. Punto de salida o aflore del lixiviado, Temixco Morelos.



Figura 59. Punto de mezcla con el río, foto 1. Temixco Morelos.



Figura 60. Punto de mezcla con el río, foto 2. Temixco Morelos.



Figura 61. Zona de cultivo aledaña. (Tiradero de basuras, Temixco Morelos).

A partir de las imágenes presentadas se puede concluir de manera preliminar que:

1. Se trata básicamente de un tiradero de basura a cielo abierto.
2. No se cumple con las normas básicas de infraestructura en lo referente al manejo de lixiviado y biogás.
3. Se puede observar en algunas zonas cercanas al río material hospitalario de desecho.
4. No cuenta con sistema de delimitación (evidente presencia de semovientes).
5. El control visual, ambiental y de salud pública perimetral es inexistente.
6. El plan de control post-clausura igualmente es inexistente, según los apartados mencionados con anterioridad.

5.6 CARACTERIZACIÓN DEL LIXIVIADO DEL SITIO DE DISPOSICIÓN DE BASURAS EN TEMIXCO, MORELOS.

Se presenta en la siguiente tabla los resultados obtenidos durante la caracterización del lixiviado obtenido del tiradero de basura ubicado en Temixco, Morelos. La caracterización fue realizada por Margarita Hernández, MSc y Samuel Macías, MSc, en los laboratorios de la Universidad Iberoamericana.

Tabla 35. Composición media del lixiviado obtenido en Temixco, Morelos.

PARÁMETRO	UNIDAD	RANGO
pH	-	7.8-8.4
Sólidos Totales (ST)	[mg/l]	11470
DBO ₅	[mg/l]	250-300
DQO	[mg/l]	7500-8300
O-fosfatos	[mg/l]	74.99
Cloruros	[mg/l]	2569.5
Sulfatos	[mg/l]	No detectable
Nitratos	[mg/l]	1.98
Nitrógeno Amoniacal	[mg/l]	27.36
Alcalinidad (CaCO ₃)	[mg/l]	2500
Turbidez (NTU)	-	32.2
Sólidos sedimentables	-	No observables
Sólidos disueltos	[mg/l]	10714
Sólidos suspendidos	[mg/l]	755.71
Manganeso	[mg/l]	2.472
Hierro	[mg/l]	18.2
Arsénico	[mg/l]	0.8
Cadmio	[mg/l]	0.006
Cromo	[mg/l]	0.44
Cobre	[mg/l]	0.527
Plomo	[mg/l]	0.52
Mercurio	[mg/l]	1
Níquel	[mg/l]	0.137
Zinc	[mg/l]	0.401
Absorbancia (500 nm)	-	8.75
Color observado	-	Café oscuro
BIODEGRADABILIDAD	-	0.0348

Con relación al trabajo de caracterización podemos decir lo siguiente:

1. Se trata de un lixiviado altamente biorecalcitrante (teniendo en cuenta su baja biodegradabilidad), proveniente de un relleno en fase metanogénica. El valor observado de este parámetro se encuentra por debajo de la media reportada en literatura (Pacheco, 2004; de Morais, 2005).
2. La baja relación de (sulfatos/cloruros) nos indica que el relleno se encuentra en una etapa de anaerobiosis, confirmando junto con el dato de biodegradabilidad y de pH que se trata de un relleno sanitario maduro (tiempo de clausura mayor a 10 años).
3. La formación de espumas y la presencia de un color café-pardo indican de manera cualitativa de sustancias altamente biorecalcitrantes como sustancias húmicas.
4. La ausencia de olores molestos en los puntos de muestreo suponen la ausencia de lixiviado joven en la corriente para la cárcava correspondiente. Se debe observar que el tiradero a pesar de la clausura sigue recibiendo basuras, por lo tanto, no se descarta la existencia de una corriente de lixiviado joven e intermedio.
5. La alta absorbancia a menos de 300nm confirma en un principio la presencia de compuestos aromáticos (fenoles).

En el análisis de DBO_5 se debe tener en cuenta que este parámetro no siempre representa adecuadamente la porción de material biodegradable (por lo general el valor es subestimado), debido a la elevada toxicidad de la matriz bajo estudio. Según Hufschmid y colaboradores (2003), existen dos características (casos) que pueden alterar la evaluación de la DBO_5 en tales efluentes:

1. La elevada toxicidad inicial afecta en forma definitiva el desempeño de los microorganismos.
2. Generación de sustancias tóxicas debido al metabolismo microbiano.

5.6.1 COLECTA DE LAS MUESTRAS

El punto de colecta de muestra de lixiviado del presente trabajo, está ubicado en la base del relleno y dadas las características del sitio proviene de celdas antiguas. El lixiviado extraído no ha sido sometido a procesos de pretratamiento y las muestras (40 L aproximadamente) fueron caracterizadas y almacenadas hasta su tratamiento a 4 °C.

Se evaluaron los siguientes parámetros del lixiviado:

- ✓ pH.
- ✓ DBO_5 .
- ✓ DQO.
- ✓ Absorbancia (500nm).

5.6.2 ESTUDIO PRELIMINAR DE BIODEGRADABILIDAD DEL LIXIVIADO

Entre las variables más importantes que se presentan en el estudio de los procesos fotocatalíticos se encuentran:

- ✓ pH.
- ✓ Dosis de reactivos.
- ✓ Procesos de estabilización de la matriz de trabajo.
- ✓ Tiempo de reacción.

Las reacciones que involucran radicales HO^\bullet , son fuertemente dependientes del pH del medio. Es conocido que valores de pH próximos a tres son ideales para procesos de tratamiento de tipo fenton (Fenton clásico, foto Fenton, etc.). La operación a pH superior disminuye la eficiencia debido a la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de baja actividad, dicho hidróxido prácticamente no reacciona con el peróxido de hidrógeno (Neyens et al., 2003).

A su vez, un ajuste pronunciado de pH puede afectar de manera significativa la matriz de trabajo debido a la precipitación de sustancias húmicas y ligninas (precipitado de color café) y generando un problema adicional de disposición de lodos. Durante la etapa de caracterización, se determinó la reducción en la DQO y la absorbancia de la muestra a 500nm a partir del cambio de pH. En la figura 62, se muestra el efecto del cambio de pH sobre una muestra de lixiviado sin estabilizar.

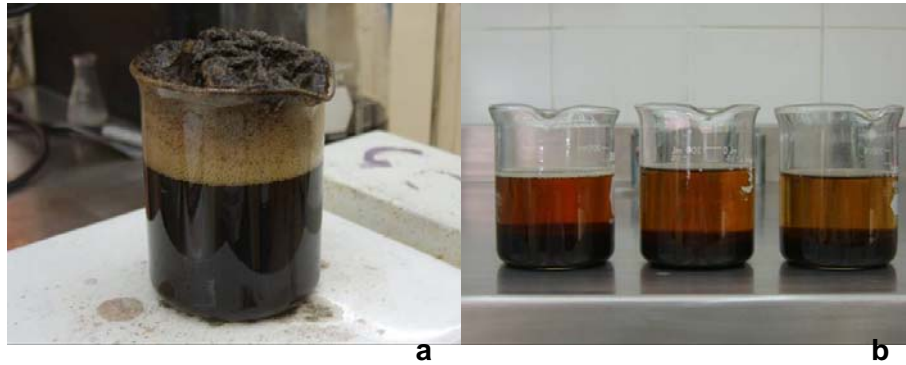


Figura 62. Efecto del cambio de pH en la muestra de lixiviado. a) Etapa de ajuste de pH. b) Etapa de sedimentación a pH 2.6 a diferentes tiempos.

En las figuras 63 y 64 se muestran los efectos del cambio de pH en otros parámetros de la muestra.

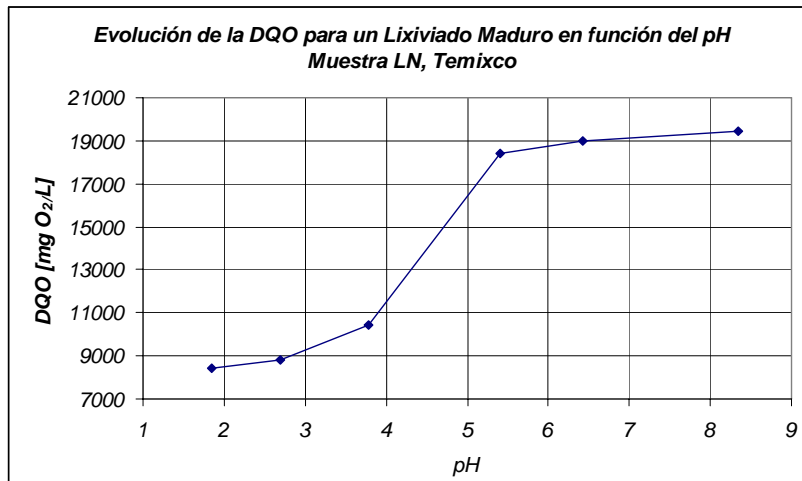


Figura 63. Efecto del cambio de pH de la muestra de lixiviado en la DQO [mg O₂/l]. Muestra LN, Temixco

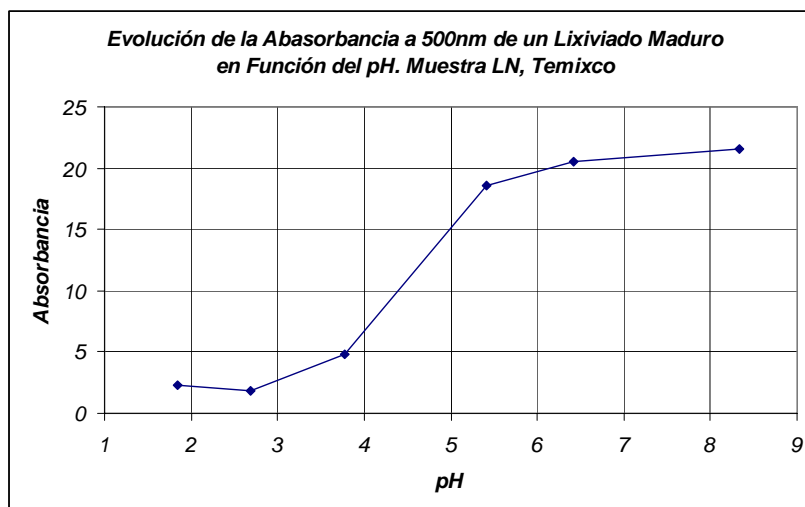


Figura 64. Efecto del cambio de pH de la muestra de lixiviado en la Absorbancia a 500nm. Muestra LN, Temixco

Teniendo en cuenta lo observado en las figuras 62-64, se justifica el uso de condiciones de operación cercanas a la neutralidad, para reducir el efecto del cambio de pH y evitar el traslado de los contaminantes a otra fase. El sistema FeOx-H₂O₂ se caracteriza por obtener buenos desempeños en condiciones próximas a la neutralidad (Yoon et al., 2004; Yoon et al., 2005), garantizando la mineralización o la transformación de los contaminantes iniciales en sustancias menos peligrosas y aprovechando un rango del espectro de radiación mayor a 500 nm (Safazadeh-Amiri et al., 1997).

En las tablas 36 y 37, se presenta un resumen de los resultados de la caracterización de la muestra que incluyen la toxicidad evaluada por el método respirométrico y biodegradabilidad. Se puede observar para el caso de la evaluación de la toxicidad un efecto negativo de la presencia del lixiviado (muestras LV y LN) en la velocidad de consumo de oxígeno, lo que sugiere la presencia de sustancias recalcitrantes.

Tabla 36. Evaluación de la toxicidad por el método respirométrico (consumo de oxígeno) del lixiviado obtenido en Temixco, Morelos (Muestras LV y LN)

Tiempo [min.]	Respiración Endógena I	Respiración Endógena II	Consumo Lixiviado LN1	Consumo Lixiviado LN2	Consumo Lixiviado LV1	Consumo Lixiviado LV2
0	9.61	9.07	5.75	5.94	6.85	7.1
2	9.17	8.66	5.25	5.66	6.65	6.9
4	8.49	7.72	4.92	5.36	6.46	6.71
6	7.82	6.87	4.62	5.07	6.28	6.52
8	7.2	6.03	4.3	4.77	6.09	6.34
10	6.65	5.28	3.98	4.48	5.91	6.16
12	6.17	4.63	3.73	4.21	5.75	5.99
14	5.76	4.04	3.44	3.95	5.59	5.83
16	5.03	3.47	3.19	3.71	5.39	5.62
18	4.46	2.93	2.95	3.48	5.2	5.44
Consumo [mg O₂]	5.15	6.14	2.8	2.46	1.65	1.66
Consumo [mg O₂/min]	0.286	0.341	0.156	0.137	0.092	0.092

Las condiciones operativas de las pruebas mostradas en la tabla 36 y el significado de la notación empleada se presenta a continuación:

- ✓ Temperatura: 22°C aproximadamente.
- ✓ Volumen lodo inoculado: 10 cm³.
- ✓ Volumen lixiviado agregado: 10 cm³.
- ✓ Volumen recipiente pruebas: 60 cm³.

El volumen restante del recipiente completó con agua de dilución saturada de oxígeno.

LV: corresponden a las muestras de lixiviados extraídas en Temixco, Morelos en el año 2006 durante el periodo invierno.

LN: corresponden a las muestras de lixiviados extraídas en Temixco, Morelos en el año 2007 durante el periodo verano.

- LN1: lixiviado nuevo muestra 1.
- LN2: lixiviado nuevo muestra 2.
- LV1: lixiviado viejo muestra 1
- LV2: lixiviado viejo muestra 2.

Tabla 37. Caracterización del lixiviado obtenido en Temixco, Morelos. (Muestra LN)

Muestra	Dilución	DQO	DBO ₅	Biodegradabilidad.
No Tratada	3:1	6485	254.5	0.0392
No Tratada	5:1	3891	183.5	0.0471
No Tratada	7.5:1	2594	139.0	0.0535
No Tratada	15:1	1297	192.0	0.1480

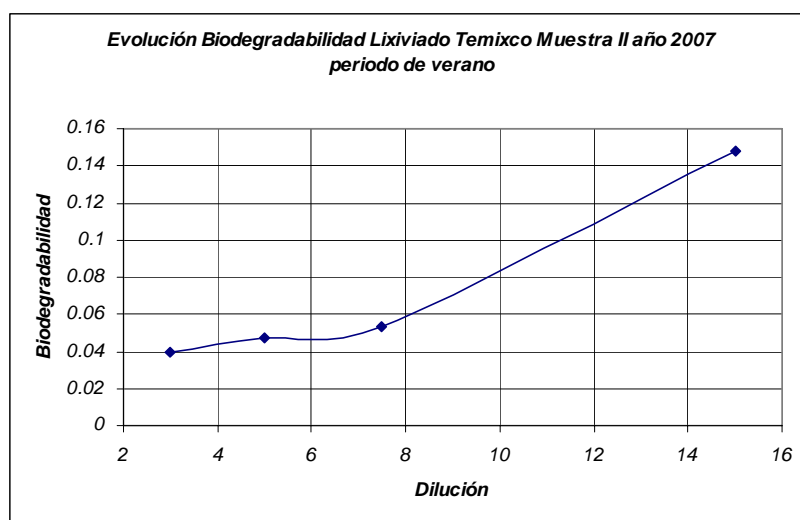


Figura 65. Evolución de la biodegradabilidad en función del número de diluciones para la muestra de lixiviado LN de Temixco, Morelos.

De los resultados mostrados en las tablas 36 y 37 podemos concluir acerca del lixiviado que:

- ✓ Se trata de un lixiviado con una elevada DQO, lo que dificulta en un principio su biodegradación por un solo proceso de tratamiento. Los valores medios estimados para la DQO en el caso del lixiviado viejo y el nuevo fueron: 7500-8300 mg O₂/L y 19000-20000 mg O₂/L respectivamente.
- ✓ A partir de los datos de: pH (8-8.4), biodegradabilidad (<0.04 para las dos clases de muestras) y de reducción en la tasa de consumo de oxígeno, confirmamos la presencia de sustancias recalcitrantes y podemos a su vez catalogar las muestra de lixiviados como maduras.
- ✓ Resulta bastante interesante para las dos muestras analizadas (muestra vieja en periodo de invierno y muestra nueva en periodo de verano) el valor elevado de DQO, lo que supone la presencia de sustancias elevadamente tóxicas. Se debe reconocer que los valores medios reportados en literatura para la DQO de un lixiviado maduro por lo general no exceden los 6000 mg O₂/L (Kjeldsen et al., 2002; Pacheco, 2004; Lopes de Morais, 2005).
- ✓ La no linealidad de la curva de biodegradabilidad resulta razonable si se tiene en cuenta que la DBO₅ es una medida que no es proporcional a la dilución de la muestra (como es el caso de la DQO), atendiendo al fuerte efecto inhibitorio de los contaminantes presentes en el lixiviado a elevadas concentraciones.

5.7 RESULTADOS DEL TRATAMIENTO DE LA MUESTRA I (LV1) MEDIANTE FEOX-H₂O₂ A PH NATURAL.

Dadas la características del lixiviado a tratar se prepararon una serie de pruebas con lixiviado diluido cinco veces para probar la eficiencia del sistema y comparar con la tecnologías disponibles a un mismo nivel de DQO. Las condiciones básicas de operación y los perfiles del estudio se resumen a continuación:

✓ Tipo Reactor:	Reactor B.
✓ Longitud tubo:	50 cm.
✓ Longitud efectiva tubo:	40 cm.
✓ Volumen/tubo	39.26 cm ³ .
✓ Volumen efectivo tubo:	31.41 cm ³ .
✓ Nro. Tubos:	16.
✓ Volumen total (V _T):	1200 cm ³ .
✓ Volumen reacción (V _R):	502 cm ³ .
✓ Relación (V _R /V _T):	0.4188.
✓ Relación (A _C /V _T):	3.2 (cm ² /cm ³).
✓ Relación (A _C /V _R):	7.65 (cm ² /cm ³).
✓ Tiempo de tratamiento:	3h.
✓ Flujo volumétrico:	1500 cm ³ /min.
✓ Hora de trabajo:	11:00 AM-2:00 PM.
✓ Lugar:	Azotea edificio "F" UIA.
✓ pH:	6.86
✓ H ₂ O ₂ :	517 ppm.
✓ Fe ⁽³⁺⁾ :	15 ppm.
✓ K ₂ C ₂ O ₄ :	495 ppm.
✓ DQO:	1364 mg O ₂ /L
✓ Tiempo:	3h.

Nota: En el experimento descrito, se añadió una segunda carga de H₂O₂ de 900 ppm después de 60 minutos de tratamiento para evaluar el efecto en la velocidad de degradación de la muestra. En todos los casos la velocidad de degradación se asocia directamente a la reducción de la DQO o a la tasa de mineralización del lixiviado.

Tabla 38. Fototratamiento del lixiviado obtenido en Temixco, Morelos. (Muestra LV)

Tiempo [min]	Temperatura [°C]	C[H ₂ O ₂] ppm	Color [Abs] 500nm	Remoción Color [%]
0.0	30.0	517.52	1.750	0.0
20.0	31.0	445.85	1.495	14.6
40.0	32.0	338.60	0.849	51.5
60.0	38.0	306.95	0.774	55.8
80.0	30.0	1216.35	0.630	64.0
100.0	35.0	1080.25	0.567	67.6
120.0	37.0	892.45	0.486	72.2
140.0	30.0	800.80	0.465	73.4
160.0	28.0	729.20	0.429	75.5
180.0	29.0	640.00	0.408	76.7

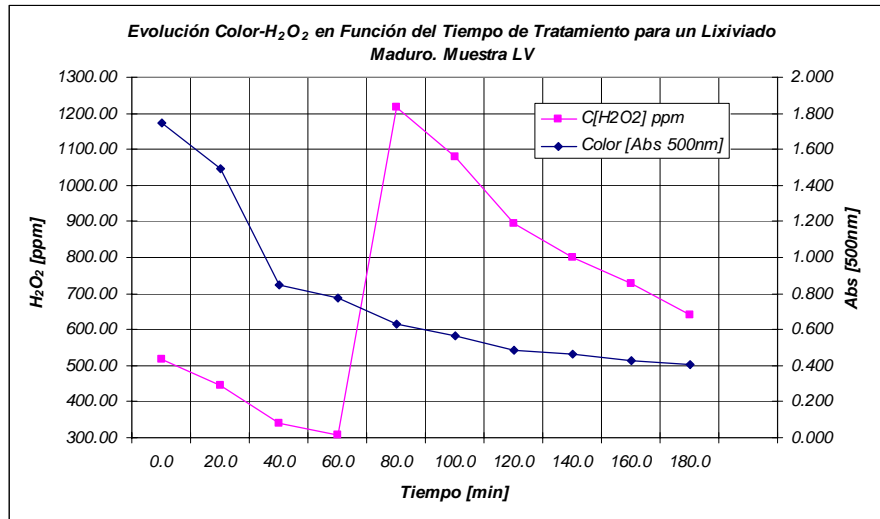


Figura 66. Evolución del proceso de fototratamiento mediado con FeOx-H₂O₂ de lixiviados maduros. Muestra (LV)

Tabla 39. Resultados de las pruebas el fototratamiento de lixiviados mediante procesos fotoasistidos mediados con FeOx-H₂O₂. (Muestra LV)

Muestra	DQO [mgO ₂ /l]	Mineralización [%]	DBO ₅ [mg O ₂ /l]	Biodegradabilidad
Inicial (no tratada)	1364.47	0.0	247.5	0.181
Fina (Tratada)	970.76	28.85	228	0.235

A partir de los resultados obtenidos en la prueba de fototratamiento de lixiviados maduros mediante FeOx-H₂O₂ en el reactor B (tabla 38-39 y figura 66), podemos hacer las siguientes observaciones.

- ✓ El 55.0% de la remoción del color se presenta durante los primeros 60 minutos de prueba y logra una remoción final cercana al 76.7% después de 180 minutos de tratamiento.
- ✓ Existe un remanente de peróxido, como se aprecia en la figura 66 que puede ser aprovechado con una segunda carga de ferrioxalato al reactor para mejorar de esta forma la mineralización del lixiviado. Se debe recordar que el FeOx es el generador de la especie Fe²⁺, que participa en la reacción Fenton.
- ✓ La remoción de la DQO alcanzó un valor cercano al 28.85% sin la observación de precipitados que generen transferencia de contaminantes entre fases. Es decir, se trató de una remoción real del contaminante problema.
- ✓ Si bien los resultados alcanzados mediante FeOx-H₂O₂ en el reactor B, son inferiores a los obtenidos en procesos fotoasistidos (tipo foto Fenton, TiO₂-H₂O₂) a pH ácido, (promedio de 33 % y 44% respectivamente para un proceso fotocatalítico heterogéneo con lámparas UV de lixiviado estabilizado, Lopes de Morais, 2005), se debe tener en cuenta que al acidificar la muestra tratada con ferrioxalato al final del proceso obtenemos remociones superiores al 40% en la DQO sin la generación de grandes cantidades de lodos.

Los datos reportados por Lopes de Morais (2005) y Pacheco (2004) para el fototratamiento de lixiviados mediante procesos Fenton y TiO₂-H₂O₂ asistidos con lámparas UV, indican que la

remoción alcanzada incluye el valor por remoción por cambio de pH y por adsorción de contaminantes sobre el catalizador (TiO_2). Igualmente, los datos de remoción de color (Absorbancia 500nm) presentados en estos trabajos son semejantes a los alcanzados por el proceso con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ a pH neutro en el reactor B (reactor solar CPC de 1200 cm^3 operando en flujo cerrado). Igualmente se debe mencionar que en el trabajo desarrollado por Lopes de Morais, (2005) los procesos de tratamiento se realizaron mediante lámparas UV (vapor de mercurio de 125W sin bulbo protector) con volúmenes de reacción cercanos a 120 ml.

Con respecto a los resultados obtenidos en el proceso $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ (tabla 39), para la biodegradabilidad del efluente, no se alcanzó el valor mínimo de 0.30 para continuar con un tratamiento biológico. Lo anterior se puede explicar debido a las bajas concentraciones usadas de reactivos ($\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$). A su vez, el remanente de peróxido causa un DQO adicional según lo expuesto por Kang y colaboradores (1999).

Se puede decir a este respecto, que el peróxido residual además de conducir a una DQO adicional genera un ambiente más agresivo para el desarrollo de los microorganismos. Por lo tanto, es difícil esperar mejores resultados hasta no garantizar una total eliminación del peróxido remanente. Las figuras 67 y 68, muestran el fotorreactor B en operación y el cambio de coloración obtenido mediante el tratamiento con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ de la muestra vieja de lixiviado (muestra LV).

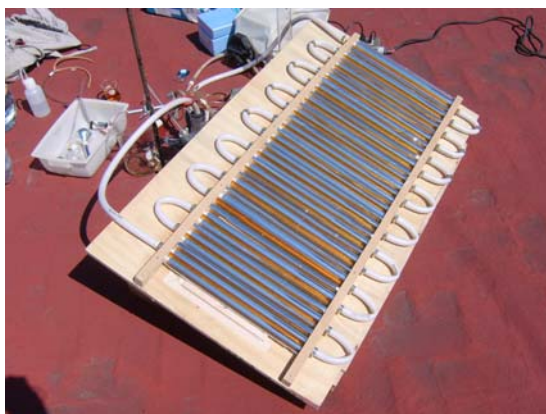


Figura 67. Reactor B en operación durante las pruebas de fototratamiento $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ de la muestra LV de lixiviado.

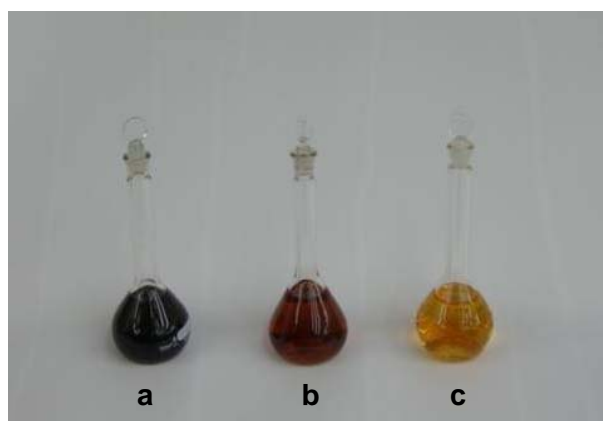


Figura 68. Resultados de la prueba de fototratamiento con $\text{FeOx-H}_2\text{O}_2$ de la muestra LV de lixiviado. a) Muestra no tratada b) Muestra fototratada 180 min. c) Muestra fototratada y acidificada a $\text{pH}=3$.

5.8 TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS MADUROS MEDIANTE PROCESOS FOTO FENTON CON HIERRO CERO VALENTE A pH ÁCIDO EN UN REACTOR BATCH DE FLUJO CERRADO (TIPO C)

La descripción de las condiciones operativas para el tratamiento del lixiviado maduro nuevo mediante procesos foto Fenton con hierro cero se presentan a continuación:

Nombre reactor:	Reactor C.
Diámetro tubo:	1.0 cm.
Longitud tubo:	50 cm.
Longitud efectiva tubo:	40 cm.
Volumen tubo	39.26 cm ³ .
Volumen efectivo:	31.41 cm ³ .
Nro. Tubos:	3.
Volumen total (V _T):	300 cm ³ .
Volumen reacción (V _R):	117.78 cm ³ .
Relación (V _R /V _T):	0.393.
Área captación (A _C):	720 cm ² .
Relación (A _C /V _T):	2.4 (cm ² /cm ³).
Relación (A _C /V _R):	6.11 (cm ² /cm ³).

En los experimentos realizados se exploraron dos niveles de concentración para el hierro y se mantuvo constante la concentración del peróxido de hidrógeno (relación 1:3 a la DQO del lixiviado a tratar):

Nivel 1:	0.10g Fe ⁰ .
Nivel 2:	0.05 g Fe ⁰ .
Muestra lixiviado:	LN
DQO inicial lixiviado:	7646 mg O ₂ /L (muestra LN acidificada)
DQO inicial lixiviado:	19200 mg O ₂ /L (muestra LN no tratada)
Concentración H ₂ O ₂ :	2500 mg/L.

Los resultados de las pruebas se muestran en la tabla 40.

Tabla 40. Resultados para el fototratamiento de lixiviados mediante foto Fenton con hierro cero valente. (Muestra II)

Muestra	Fe ⁰ [g]	Mineralización de la muestra [%] con respecto al lixiviado acidificado	Mineralización de la muestra [%] con respecto al lixiviado no tratado	Reducción Absorbancia fototratamiento [%]	Tiempo de tratamiento [min]
1	0.05	30.2	72.11	51.29	90
2	0.1	37.7	75.20	ND	120

Nota: La concentración de peróxido residual en el efluente tratado en las pruebas mostradas en la tabla 40 fue inferior en todos los casos 5 ppm. ND: No determinada.

A partir de las condiciones experimentales y de la tabla 40 podemos concluir que:

1. Los procesos foto Fenton garantizan una buena remoción global de la DQO en la muestra de lixiviado debido principalmente a la precipitación del material húmico presente en solución.
2. El proceso de fototratamiento presenta un buen rendimiento expresado como un porcentaje de mineralización, pero requiere al menos de una segunda etapa de tratamiento y acondicionamiento debido a la elevada carga orgánica remanente. Se debe reconocer que se

trata de un lixiviado con características bastante complejas dada la elevada DQO y la baja biodegradabilidad, por lo que resulta prácticamente inevitable el uso de un sistema biológico convencional.

3. Los procesos en medio ácido no resultan una alternativa ambientalmente limpia para el tratamiento de lixiviados maduros, si se tiene en cuenta que trasladan el contaminante de una fase a otra concentrándolo y por lo tanto magnificando la potencial tóxico del lixiviado.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

Durante la fase experimental quedó demostrada la posibilidad de extender no sólo el rango de operación del pH (hacia valores próximos a la neutralidad) para los procesos fotoasistidos mediante FeOx-H₂O₂, sino el de la carga de contaminante manejada (200-800 mg/L). Los resultados alcanzados en ésta investigación, superan en varios órdenes de magnitud, dos a siete veces en promedio (Momani, 2003; Rodríguez, 2003; Noguerira et al., 2002), las cantidades tratadas de residuos fenólicos aún en condiciones de acidez por procesos foto Fenton sin una pérdida significativa en la velocidad de eliminación del contaminante o en el grado de mineralización del fenol. Las condiciones operativas determinadas en las pruebas tipo batch estancadas (reactores A de 20 cm³), trabajaron de manera eficiente en el reactor de flujo cerrado (tipo B de 1200 cm³) mostrando una factibilidad prometedora para el escalamiento del fotorreactor a escala piloto.

En ninguno de los casos de fototratamiento asistido con FeOx-H₂O₂ de soluciones sintéticas de fenol se obtienen buenos resultados de remoción de fenol y de mineralización de la solución para bajas concentraciones de agente oxidante. El sistema FeOx al igual que las demás variantes de los procesos Fenton son altamente dependiente del agente oxidante empleado. A partir de las condiciones operativas manejadas en éste proyecto podemos concluir que la capacidad de generación in situ de peróxido por los sistemas FeOx es incapaz de garantizar la remoción de fenol en niveles de concentración entre 184-733 ppm.

Los procesos foto Fenton asistidos con Fe³⁺ y con hierro cero valente en condiciones de acidez (pH=3) en los reactores tipo A y C mostraron un desempeño superior en lo referente a la velocidad de desaparición del contaminante objetivo (fenol) y la de sus productos de degradación en comparación con los procesos FeOx-H₂O₂ a pH natural (pH=5-6). Tales sistemas presentaron en todos los casos mineralizaciones superiores al 98% de la materia orgánica presente durante la primera hora de fototratamiento y la eliminación total del fenol en los 15 primeros minutos de tratamiento cuando se trataron 500 ppm de fenol. El sistema foto Fenton se caracteriza por mantener un pH constante dentro del periodo de tratamiento y un efluente final incoloro. Como desventaja se presenta la necesidad de una etapa subsecuente de neutralización para la disposición final del efluente tratado en un cuerpo de agua o en un sistema de alcantarillado urbano.

Los procesos fotoasistidos estudiados en éste proyecto representan una solución altamente eficiente para la remoción de contaminantes biorecalcitrantes en condiciones de neutralidad o acidez debido a la velocidad de degradación de los contaminantes, a su alto grado de mineralización y a la posibilidad de escalamiento de los mismos. Adicionalmente se trata de sistemas flexibles y económicos, que hacen uso de de la radiación solar como vector de descontaminación, lo que en un principio los convierten en alternativas ambientalmente limpias.

Como una limitación a los procesos avanzados de oxidación estudiados (FeOx-H₂O₂ y foto Fenton mediado con Fe³⁺ y Fe⁰) es la necesidad de operar el sistema de fototratamiento en un rango horario fijo. Por lo tanto, se hace necesario la presencia de una gran área de captación para que el sistema pueda ser aplicado a nivel industrial.

A partir de un análisis general de los resultados podemos decir que los procesos electroquímicos con electrodos DSA (Ti/SnO₂ y Ti-TaO_x) resultan poco eficientes para la degradación de compuestos de tipo fenolico bajo las condiciones estudiadas en éste trabajo, en comparación con otras alternativas como los procesos avanzados de oxidación fotoasistidos. Se debe recordar que el proceso electroquímico se encuentra limitado seguramente por la transferencia de masa dadas

las bajas concentraciones de fenol empleadas. Esto conduce a una baja eficiencia del proceso en términos de energía consumida y de mineralización del componente.

Dadas sus características de flujo, el filtro prensa (reactor D) reduce los problemas de transferencia de masa, pero presenta un nuevo problema, la presencia de zonas muertas, es decir, zonas dentro del circuito de flujo donde no hay reacción (tanque mezcla, mangueras, etc.). Lo anterior se ve reflejado en bajas velocidades de degradación como lo indican los valores determinados para las constantes cinéticas Ti/SnO₂ ($k=0.2595 \text{ h}^{-1}$) y Ti/TaO_x ($k=0.0364 \text{ h}^{-1}$).

A diferencia de los procesos electroquímicos, los procesos fotoquímicos no presentan limitaciones de transferencia de masa, ya que se trata de sistemas básicamente homogéneos, pero persiste el problema de zonas con velocidades de reacción más bajas debido a la ausencia de radiación solar. En éste caso, la reacción dominante sería de tipo Fenton que tiene buenas tasas de degradación en fase oscura en condiciones de acidez, pero con grados de mineralización inferiores hasta en un 40% comparados con los procesos mediados con radiación solar convencionales (Fe³⁺-H₂O₂, FeOx-H₂O₂ a pH ácido y TiO₂-H₂O₂).

Un aumento en la concentración de los contaminantes y la presencia de agentes secuestrantes (cloruros, sulfatos, etc.) implican en sistemas fotoquímicos un aumento de la dosis de reactivos y la pérdida notable de eficiencia en el tratamiento. La presencia de cloruros en un sistema de tipo electroquímico podría causar en condiciones de neutralidad la generación de especies oxidantes como hipoclorito que mediarían de manera favorable en el proceso de degradación de contaminantes tóxicos (Parra, 2001).

Para el caso de tratamiento de lixiviados de relleno sanitario maduros, los sistemas FeOx-H₂O₂ a pH natural en el reactor B, mostraron una gran eficiencia en la remoción de color expresado como una disminución de la absorbancia a 500 nm, alcanzando un 56% en la primera hora y 76% al final de la tercera hora. El proceso presenta como ventaja asociada que no se generan lodos durante el tratamiento y el uso de radiación solar para la descontaminación de un efluente con alto impacto ambiental.

El grado de mineralización alcanzado durante la prueba (28%), es inferior al reportado para procesos foto Fenton en medio ácido reportados en literatura (30-40%), pero si se tiene en cuenta que el porcentaje de mineralización en tales procesos incluyen la materia eliminada por el cambio de pH al inicio del fototratamiento, los procesos FeOx-H₂O₂ resultan bastante atractivos como alternativa para la descontaminación de lixiviados de relleno sanitario. Para el caso en que se realice una acidificación del efluente tratado mediante procesos FeOx-H₂O₂ a pH natural, la mineralización del sistema alcanza un 40% sin la presencia de grandes cantidades de precipitados.

RECOMENDACIONES

A partir de los resultados alcanzados en éste trabajo, es importante tener en cuenta las siguientes recomendaciones para completar la tarea de investigación en el tratamiento de aguas residuales recalcitrantes mediante Procesos Avanzados de Oxidación:

Identificación rigurosa de los productos de degradación del fenol en procesos FeOx-H₂O₂ a pH natural mediante la selección de las condiciones de operación en HPLC (fase móvil, tipo columna, longitud de onda, etc.). El objetivo es establecer un mecanismo de degradación y proponer un modelo matemático susceptible a ser optimizado.

Estudiar las diferencias en las rutas de degradación para los procesos FeOx-H₂O₂ a pH ácido y pH natural. Mediante el uso de reactores batch de flujo cerrado.

Instrumentación y optimización de la operación de un colector solar tipo CPC de flujo cerrado para el tratamiento de efluentes recalcitrantes.

Evaluación del efecto del material de construcción para los tubos de captación en la eficiencia de degradación de un contaminante modelo. Se recomienda en este punto el uso de materiales como: PYREX®, cuarzo, vidrio comercial y plexiglás. Asimismo, es recomendable estudiar el efecto de la pérdida de eficiencia asociada a las incrustaciones de materiales sobre los tubos.

Desarrollo de sistemas híbridos para el tratamiento de aguas recalcitrantes mediante el acoplamiento de procesos fotoasistidos y sistemas biológicos de tipo: aerobio o anaerobio en reactores SBR.

Tratamiento de efluentes reales industriales mediante procesos asistidos con radiación solar en sistemas CPC y evaluación del efecto de la presencia de agentes secuestrantes en la eficiencia de degradación de la muestra.

BIBLIOGRAFÍA

1. Amokrane, A.; Comel, C.; Veron, J. **Landfill Leachates Pretreatment by Coagulation-Flocculation**. *Water Research* **31** (11) pp. 2775-2782 (1997).
2. Blanco, J.; Gálvez ; Malato. S.; Rodríguez, M.; Fernández Ibáñez, P.; Cáceres Vázquez,J.; Campos Rodríguez, A.; Carrión Muñoz, A. **Optimización de la Mineralización Fotocatalítica de Pesticidas en una Planta Solar Mediante Adición de Especies Inorgánicas Oxidantes: Aplicación al Reciclado de Envases de Pesticidas**. *Informes Técnicos Ciemat*. Febrero (2000).
3. Blanco, J.; Malato, S.; **Solar Detoxification**. Plataforma Solar de Almería. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (2003).
4. Braig, S.; Coulomb, I.; Courant, P.; Liechti, P. **Treatment of Landfill Leachates: Lapeyrouse and Satrod case studies**. *Ozone Science & Engineering*. **21** pp. 1–22 (1999).
5. Brillas, E.; Calpe, J. C.; Casado, J. **Mineralization of 2,4-D by Advanced Electrochemical Oxidation Processes**. *Wat. Res.* **34** (8) pp. 2253-2262 (2000).
6. Cañizares, P.; Domínguez, J. A.; Rodrigo, M. A.; Villaseñor, J.; Rodríguez, F. **Effect of the Current Intensity in the Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes at an Activated Carbon and Steel Anode**. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** pp. 3779-3785 (1999)
7. Cañizares, P.; Diaz, M.; Domínguez, J.A.; Garcia-Gomez, J.; Rodrigo, M.A. **Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes on Synthetic Diamond Thin Film Electrodes**. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (17) pp. 4187-4194 (2002).
8. Casado, J.; Fornaguera, J.; Galan, M.I. **Mineralization of Aromatics in Water by Sunlight-Assisted Electro-Fenton Technology in a Pilot Reactor**. *Environ. Sci. Technol.* **39** (6) pp. 1843-1847 (2005).
9. Cho, M.; Lee, Y.; Chung, H; Yoon, J. **Inactivation of E. coli by Photochemical Reaction of Ferrioxalate at Slightly Acidic and Near-neutral pHs**. *Applied and Environmental Microbiology*. **70** (2) pp. 1129-1134 (2004).
10. Cho, S. P.; Hong, S. C.; Hong, S.I. **Photocatalytic Degradation of the Landfill Leachate Containing Refractory Matters and Nitrogen Compounds**. *Applied Catalysis B: Environmental*. **39** (2) pp.125-133 (2002).
11. Christensen, J. B.; Jensen, D. L.; Gron, C.; Filip, Z.; Christensen, T. **Characterization of Dissolved Organic Carbon in Landfill Leachate-polluted Groundwater**. *Water Research*. **V. 32** (1) pp. 125-135 (1998).
12. Christensen, T. H.; Bjerg, P. P. L.; Jensen, D. L.; J. B.; Christensen, A.; Baum, A.; Albrechtsen, H.J.; Heron G. **Biochemistry of Landfill Leachate Plumes**. *Applied Geochemistry*. **V.16** pp. 659-718 (2001).
13. CONAGUA. Estadísticas del Agua en México. **Sistema Nacional de Información sobre Cantidad, Calidad, Usos y Conservación del Agua**. (2006)

14. Cooper G.D., De Graff B.A. **On the Photochemistry of the Ferrioxalate system.** J. Phys. Chem. **75** pp. 2897-2902 (1971).
15. Copa, J.; Meidl, A. **Powered Carbon Effectively Treats Toxic Leachate.** Pollution Engineering. **18** (7) 32 (1986).
16. De Laat J., Truong Le G. and Legube B. **A Comparative Study of the Effects of Chloride, Sulfate and Nitrate Ions on the Rates of Decomposition of H₂O₂ and Organic Compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂.** Chemosphere **55** pp. 715-723 (2004).
17. De Moraes, J. L. **Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário.** Universidade Federal do Paraná (2005).
18. Diamadopolous, E. **Characterization and Treatment of Recirculation-stabilized Leachate.** Water Research. V. **28** (12) pp. 2439-2445 (1994).
19. Doménech, X.; Jardim, W.; Litter, M. **Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes.** SOLAR SAFE WATER. (2002).
20. Englehardt, J.; Meeroff, D.; Legrenzi, Y.; Mognol, J. **Options for Managing Municipal Landfill leachate. Year 1 Development of Iron Mediated Treatment Processes.** Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management. (2006).
21. Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodríguez, M. **Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation.** Water Research **36** (16) pp. 1034-1042 (2002).
22. Faust, B.C.; Hoigne, J. **Photolysis of Fe(III) Hydroxy Complexes as Sources of HO Radicals in Clouds and Rain.** Atmosf. Environ. **24 A** pp. 79-89 (1990).
23. Faust, B.C.; Zepp, R.G.; **Photochemistry of Aqueous iron(III)-polycarboxylate Complexes: Roles in the Chemistry of Atmospheric and Surface Waters.** Environ. Sci. Technol. **27** pp.2517-2522 (1993).
24. Feng, H.; Le-cheng, L. **Degradation Kinetics and Mechanism of Phenol in Photo-Fenton Process.** Journal of Zheijian University, SCIENCE.(2003)
25. Fernández, B.; Yarto, M.; Castro, J. **Las Sustancias Tóxicas Persistentes en México.** Secretaría de Medio Ambiente y Recursos naturales. Instituto Nacional de Ecología. (2004)
26. Fockedey, E. Van Lierde, A., **Coupling of Anodic and Cathodic Reactions for Phenol Electro-oxidation Using Three Dimensional Electrodes,** Water Research, **36** (16) pp. 4169-4175 (2002).
27. Fogler, H. S. **Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas.** Prentice Hall. 3ra. Ed. (2001)
28. Glaze W.; Kang. W.; Chapin H. **The chemistry of water treatment processes involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation.** Ozone Sci. & Eng. **9** (4) pp. 335-342. (1987)

29. García-Ochoa F., Santos A. **Oxidación Catalítica de Compuestos Fenólicos en Aguas Residuales**. Depto. de Ingeniería Química. Facultad de C. Químicas. Universidad Complutense de Madrid.
30. Garfias y Ayala, F.; Barojos Weber, L. (Editores) **Residuos Peligrosos en México**. Taller para el desarrollo sustentable de recursos naturales. Instituto Nacional de Ecología. Primera Edición. México (1995).
31. G.E.M. **Alternativas de Rellenos Sanitarios - Guía de Toma de Decisión**. Gobierno del Estado de México. Secretaría de Ecología. México (2002).
32. Gernjak, W. **Solar Photo-Fenton Treatment of EU Priority Substances—Process Parameters and Control Strategies**. Universität für Bodenkultur Wien (2006).
33. Greenpeace. **Resumen de los Impactos Ambientales y Sobre la Salud de los Rellenos Sanitarios**. (2005).
34. Hislop, K. A.; Bolton, J. R. **The Photochemical Generation of OH Radicals in the UV-vis /ferrioxalato/H₂O₂ System**. Environ. Sci. Technol. **33** (18) pp.3119-3126 (1999).
35. Hufschimid, A.; Slooten, K. B-V.; Strawczynski, A.; Vioget, P.; Parra, S.; Péringer, P.; Pulgarin, C. **BOD₅ Measurements of Water Presenting Inhibitory Cu²⁺. Implications in Using of BOD to Evaluate Biodegradability of Industrial Wastewaters**. Chemosphere. V. **50** pp. 171-176 (2003).
36. Ince, N. H. **Ligth Enhanced Chemical Oxidation for Tertiary Treatment of Municipal Landfill Leachate**. Water Enviroment Research. **70** (6) pp. 1161(1998).
37. INE-SEMARNAP. **Promoción de la Minimización y Manejo Integral de los Residuos Peligrosos**. Primera edición. México (1999)
38. Jin Yi, Zhang Yue, Li Wei. **Experimental Study on Microelectrolysis Technology for Pharmaceutical Wastewater Treatment**. Journal of Zheijan University, SCIENCE
39. Kang, Y. W.; Hwang, K.-Y. **Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process**. Water Research. **34** (10) pp. 2786-2790 (2000).
40. Kang, K.H.; Shin, H.S.; Park, H. **Characterization of Humic Substances Present in Landfill Leachates with Different Landfill Ages and its Implications**. Water Research. V. **36** (16) pp. 4023 - 4032 (2002).
41. Kayode, A. **Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design**. Gulf Professional Publishing. 2nd Ed. Printed in USA (2001)
42. Kavitha V. and Palanivelu K. **The Role of Ferrous Ion in Fenton and Photo-Fenton Processes for the Degradation of Phenol**. Chemosphere **55** pp. 1235-1243 (2004).
43. Keith, S. **Electrochemical Processes for Clean Technology**. Published by The Royal Society of Chemistry. (1995).
44. Kjeldsen, P.; Barlaz, M. A.; Rooker, A. P.; Baun, A.; Ledin, A.; Christensen, T. **Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review**. Environmental Science and Technology. V. **32** (4) pp. 297 - 336 (2002).

45. Koh, O.; Chen-Hamacher, X.; Hicke, K.; Thiermann, W. **Leachate Treatment by the Combination of Photochemical Oxidation with Biological Process.** *Journal of Photochemical Photobiology.* **162**, pp. 261-271 (2004).
46. Kwan, C.Y.; Chu, W. **Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid in Various Iron-mediated Oxidation Systems.** *Water Research* **37** (18) pp. 4405-4412 (2003).
47. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. **Photochemical Processes for Water Treatment.** *Chem. Rev.* **93** pp. 671-698 (1993)
48. Li, X.; Cui, Y.H.; Feng, Y.J.; Xie, Z.M.; Gu, J.D. **Reaction Pathways and Mechanisms of the Electrochemical Degradation of Phenol on Different Electrodes.** *Water research.* **39** pp. 1972-1981 (2005).
49. Lipczynska-Kochany E., Sprah G. and Harms S. **Influence of Some Groundwater and Surface Waters Constituents on the Degradation of 4-chlorophenol by the Fenton Reaction.** *Chemosphere* **30** pp. 9-20 (1995).
50. López A., Núñez O.; Morales F. **Aplicación de Sistemas Oxidantes Avanzados en el Tratamiento de Aguas Residuales de la Industria Petrolera (sistema Fenton).** *Acta Científica Venezolana*, **50** Suplemento No. 1 pp. 75-80 (1999).
51. Lopez, A.; Pagano, M.; Volpe, A.; Di Pinto, A. C. **Fenton's Pre-treatment of Mature Landfill Leachate.** *Chemosphere* **54** pp.1005 - 1010 (2004).
52. Mijangos, F.; Varona, F.; Villota, N. **Changes in Solution Color During Phenol Oxidation by Fenton Reagent.** *Environ. Sci. Technol.* **30** pp.5538-5543 (2006)
53. MMA. Ministerio del Medio Ambiente de la República de Colombia. **Guía Ambiental para Rellenos Sanitarios.**(2002)
54. Momani-Al, F. **Combination of Photo-oxidation Processes with Biological Treatment.** *Universitat De Barcelona Facultat De Química Departament D' Enginyeria Química I Metalúrgia.* (2003)
55. Neyens, E.; Baeyens, J. **A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique.** *Journal of Hazardous Materials.* **V. B98** pp.33-50 (2003).
56. Nogueira, R. F.; Trovó, A.; Modé, D. F. **Solar Photodegradation of Dichloroacetic Acid and 2,4-dichlorophenol Using Enhanced Photo-Fenton Process.** *Chemosphere* **48** pp. 385-391 (2002)
57. Nogueira, P.; Fonseca, R.; Modé, D. **Photodegradation of Phenol and Chlorophenols by Photo Fenton Process Mediated by Ferrioxalate.** *Electr. Quím.* **27** No. special, São Paulo, (2002).
58. Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P.; Neto, J. A. G.; Jardim, W. F.; Rohwedder, J. J. R. **Fluorimetric Spectrophotometric System for Hydrogen Peroxide Monitoring in Photo-Fenton Degradation Processes.** *Quim. Nova* **24** pp. 188-190.
59. Öman, C.; Hynning, P.A. **Identification of Organic Compounds in Municipal Landfill Leachates.** *Environmental Pollutants.* **V. 20** pp. 265-271 (1993).

60. Oturan, M. A.; Peirotten, J.; Chartrin, P.; Acher, A.J. **Complete Destruction of p-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method.** *Environ. Sci. Technol.* **34** (16) pp. 3474-3479 (2000).
61. Pacheco, J.R. **Estudo de Certas Potencialidades de Processos Oxidativos Avançado para o Tratamento de Percolado de Aterro Sanitário.** Universidade Federal do Paraná. (2004)
62. Parra, S. P. **Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a Contribution to the Detoxification of Water: Catalytic and Technological Aspects.** THÈSE NO 2470. EPFL (2001).
63. Pelegrini, R.T.; Freire, R.S.; Duran, N.; Bertazzoli, R. **Photoassisted Electrochemical Degradation of Organic Pollutants on a DSA Type Oxide eElectrode: Process Test for a Phenol Synthetic Solution and its Application for the E1 Bleach kKaft Mill Effluent.** *Environ. Sci. Technol.* **35** pp. 2849-2853 (2001).
64. Pignatello, J. J. **Dark and Photoassisted Fe³⁺ Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide.** *Environ. Sci. Technol.* **26** pp.2849-2853 (1992).
65. Pignatello, J. J.; Houston, P. L. **Reduction of Perchloroalkanes by Ferrioxalate-Generated Carboxylate Radical Preceding Mineralization by the Photo-Fenton Reaction.** *Environ. Sci. Technol.* **30** pp. 3457-3463 (1996).
66. Pignatello, J. J.; Chen, R. **Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds.** *Environ. Sci. Technol.* **31** pp.2399-2406 (1997).
67. Peralta-Hernández, J.M.; Mejía, S.; Rodríguez F.; Meas-Vong, Y; Godinez, L. A. **20th Meeting of the Electrochemical Society.** Meeting Abstracts pp. 2069 (2005).
68. Qureshi, T.; Kim, H. **UV Catalytic Treatment of Municipal Solid Waste Landfill Leachate with Hydrogen Peroxide and Ozone Oxidation.** *Chinese Journal of Chemical Engineering.* **10** (4): 444 (2002).
69. Rivas, J. F.; Beltran, F.; Carvalho, F.; Acedo, B.; Gimeno, O. **Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process.** *Journal of Hazardous Materials.* V. **B116** pp. 95–102 (2004).
70. Rodríguez, J. J.; Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Gilarranz, M. A.; **Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent.** *Environ. Sci. Technol.* **39** pp. 9295-9302 (2005).
71. Rodríguez, A.; Leton, P.; Rosal, R.; Dorado, M.; Villar, S.; Sanz, J.M. **Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales. Informe de vigilancia tecnológica.** Depósito Legal: M-30985 (2006).
72. Rodríguez, M. **Fenton and UV-vis Based Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: Degradation, Mineralization and Biodegradability Enhancement.** Universitat de Barcelona (2003).
73. Rossetti, G.H.; Albizzati, E.D.; Alfano, O.M. **Degradación de un Contaminante Orgánico en Solución Acuosa por Medio de la Reacción de foto-Fenton Empleando**

Radiación UV Solar. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente Vol. 5 Impreso en la Argentina. (2001)

74. Safazadeh-Amiri, A., Bolton, J., Cater, S. **Ferrioxalate-Mediated Photodegradation of Organic Pollutants in Contaminated Water.** *Water Res.* **31** (12) pp. 2079–2085 (1997).
75. Sarria, V. M., **Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for Wastewater Treatment** THÈSE NO 2785, EPFL. (2003).
76. SEMARNAP. **Programa para la Minimización y Reducción de los Residuos Industriales Peligrosos en México.** (2000).
77. SILVA, A. C. **Tratamento do Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade.** Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) COPPE/UFRJ. RJ. (2002)
78. Sulzberger, B.; Balmer, M. **Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate.** *Environ. Sci. Technol.* **33** pp. 2418-2424 (1999).
79. Tatsi, A. A.; Zouboulis, A. I.; MATIS, K. A.; SAMARAS, P. **Coagulation-flocculation Pretreatment of Sanitary Landfill Leachates.** *Chemosphere* **53** pp.737-744 (2003).
80. Trambouze, P.; Van Landeghem, H.; Wauquier J. P. **Chemical Reactors. Design/Engineering/Operation.** Editions Technip, Paris. (1988).
81. Tratnyek, P.; Agrawal, A. **Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal.** *Environ. Sci. Technol.* **30** (16) pp. 153-160 (1996).
82. Trebouet, D.; Schlumpf, J. P.; Jaouen, P.; Quémenéour, F. **Stabilized Landfill Leachate Treatment by Combined Physic-Chemical-Nanofiltration** *Process Environmental Technology.* V. **20** pp. 587–596 (2001).
83. Ushikoshi, T.; Kobayashi, K. **Leachate Treatment by Reverse Osmosis System.** *Desalination.* **150** (2): pp. 121(2002).
84. Von Sonntag C., Dowideit P., Fang X., Mertens R., Pan X., Schuchmann M. N.; Schuchmann H.-P.. **The Fate of Peroxyl Radicals in Aqueous Solution.** *Water Sci. Technol.* **35** (4) pp. 9-15 (1997).
85. Wang, Z.-P.; Zhang, Z.; Lin, Y.-J.; Deng, N.-S.; Tao, T.; Zhuo, K. **Landfill Leachate Treatment by a Coagulation-Photo-oxidation Process.** *Journal of Hazardous Materials.* V. **2887** pp. 1–7 (2002).
86. Xian. wen, X.; Xin-hua, X.; Hui-xiang, S.; Da-hui, W. **Study on US/O₃ Mechanism in p-chlorophenol Decomposition.** *J. Zhejiang Univ. Sci.* **6B** (6) pp. 553-558 (2005)
87. Yoon, J.; Jeong, J. **Duals Roles of CO₂•⁻ for Degrading Synthetic Organic Chemicals in the Photo/ferrioxalate System.** *Water Res.* **38** (13) pp.3532–3540 (2004).
88. Yoon, J.; Jeong, J. **pH Effect on OH Radical Production in Photo/ferrioxalate System.** *Water Res.* **39** (13) pp. 2893–2900 (2005).
89. Yuan, S.; Tian, M.; Cui, Y.; Lin, L.; Lu, X., **Treatment of Nitrophenols by Cathode Reduction and Electro-Fenton Methods.** *Journal of Hazardous Mat.* **137** (1) pp. 573-580 (2006).

90. Zepp, R. G.; Faust, B. C.; Hoigné, J. **Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions pH(3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction.** Environ. Sci. Tech. **26** pp. 313-319 (1992)
91. Zhao, J.; Ma, W.; Ma, J.; Chen, C.; Tang, Y.; Huang, Y.; Xu, Y.; Zang, L. **Fenton Degradation of Organic Pollutants in the Presence of Low-Molecular-Weight Organic Acids: Cooperative Effect of Quinone and Visible Light.** Environ. Sci. Technol. **40** pp. 618-624 (2006).
92. Zhou, M.; Dai, Q.; Lei, L.; Ma, C.; Wang, D. **Long Life Modified Lead Dioxide Anode for Organic Wastewater Treatment: Electrochemical Characteristics and Degradation Mechanism.** Environ. Sci. Technol. **39** pp. 363-370 (2005).
93. Zouboulis, A.; I.; Chai, X-L.; Katsoyiannis, I. A. **The Application of Biofloculant for the Removal of Humic Acids from Stabilized Landfill Leachates.** Journal of Environmental Management. V. **70** pp.35-41 (2004).
94. Zucheng W.U., Minghua, Z. **Partial Degradation of Phenol by Advanced Electrochemical Oxidation Process.** Environ. Sci. Technol. **35** pp. 2698-2703 (2001).
95. Zuo, Y.; Hoigné. **Formation of Hydrogen Peroxide and Depletion of Oxalic Acid in Atmospheric Water by Photolysis of Iron(III)-Oxalato Complexes.** Environ. Sci. Technol. **26** pp. 1014-1022 (1992).