

01177



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

**DEGRADACIÓN DE UN COLORANTE DIAZO
MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN
QUÍMICA Y BIOLÓGICA**

T E S I S

Q U E P R E S E N T A :

I. Q. SUSANA LÓPEZ AYALA

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA
(A M B I E N T A L)**

**DIRIGIDA POR:
DRA. GABRIELA MOELLER CHÁVEZ**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente	DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ
Vocal	DRA. GABRIELA MOELLER CHÁVEZ
Secretario	DRA. MARTHA PATRICIA GARCÍA CAMACHO
Suplente	M. EN C. MARÍA TERESA LEAL ASCENCIO
Suplente	DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ LA INVESTIGACIÓN:

LABORATORIO DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO,
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM (CAMPUS MORELOS)

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
PLANTA PILOTO Y LABORATORIO DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

DIRECTORA DE TESIS:

VO. BO.

DRA. GABRIELA MOELLER CHÁVEZ



TESISTA:

I. Q. SUSANA LÓPEZ AYALA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo intelectual
NOMBRE: Susana López Ayala

FECHA: 11 JUNIO - 2004

CEDER: Juan López

AGRADECIMIENTOS

A LA DRA. GABRIELA MOELLER CHÁVEZ. Subcoordinadora de tratamiento de aguas residuales del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)

Por su apoyo, asesoría y acertada dirección.

AL DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ. Coordinador de bioprocesos ambientales del Instituto de Ingeniería (II) de la UNAM

Por sus, comentarios y sugerencias que ayudaron mejorar y a terminar esta tesis. También por sus sugerencias y asesoría para continuar los trámites de la tesis.

A LA DRA. MARTHA PATRICIA GARCÍA CAMACHO. De la facultad de química de la UNAM

Por sus comentarios y observaciones para la tesis

A LA DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA. Del II de la UNAM

Por sus acertados comentarios y sugerencias para mejorar esta tesis

A LA M. en C. MARÍA TERESA LEAL ASCENCIO. Del IMTA

Por sus sugerencias y comentarios para mejorar esta tesis

AI CONACYT

Por la beca otorgada

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, Campus Morelos.
UNAM**

Al personal que me apoyo al prestarme su laboratorio de ingeniería ambiental, para el desarrollo una parte de la experimentación de la tesis:

Al M. en C. Jorge Arturo Hidalgo Toledo. Coordinador de la DEPMI-Campus Morelos

Al Ing. José Cruz Garduño. responsable del laboratorio de Ingeniería Ambiental

Al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)

A todo el personal que me apoyo con equipo e instalaciones y asesoró para la realización de esta tesis:

Dr. Marco Antonio Garzón Z.

Por su apoyo en la realización de las pruebas de consumo de oxígeno.

Q.I. Armando Gómez

Por su asesoría para la utilización del equipo para la medición del COT,

Biol. Armando Rivas,

Por tomar las fotos del montaje del proceso de lodos activados,

Ing. Gisel Trujillo D.

Por su explicación sobre la técnica Microtox,

Q. Beatriz Peña L.

Por su apoyo en el montaje de los experimentos,

M.I. Antonio Ramírez y su personal

Por prestarme sus instalaciones y equipo.

Y un especial agradecimiento:

Al Dr. Simón González. Presidente del SACC.

Por su asesoría y apoyo para los trámites de titulación

Al Ing. Armando Bernal E.

Por la información proporcionada sobre colorantes y por haber proporcionado acceso a la planta de fabricación y suministro del colorante.

Al Dr. Raúl Suárez y al centro de investigación en energía, CIE

Por los conocimientos sobre absorbancia y colorantes que adquirí con ellos y que apliqué en esta tesis

Y mi muy, muy especial agradecimiento a **mi mamá** y mi **hermana** quienes me apoyaron en todo momento. Les dedico la tesis con todo mi amor

También le agradezco mis amigos **Laura Lupita Olivares, Esperanza Lianet Nava, David Pérez y Antúnez**, quienes me apoyaron cuando ingresé a la maestría.

Finalmente a todos aquellos que directa o indirectamente participaron en esta tesis y que no mencioné.

Gracias a todos.

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 Antecedentes	3
1.2 La industria química de colorantes	4
1.2.1 Generación de aguas residuales de la industria química de colorantes.....	4
1.3 Métodos de degradación de colorantes azo	5
1.4 Justificación	6
1.5 Objetivo general	9
1.5.1 Objetivos particulares.....	9
1.6 Hipótesis	9
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1. Colorantes	10
2.1.1 Conceptos básicos.....	10
2.1.2 Correlación entre la estructura química de colorantes y su color.....	12
2.1.3 Clasificación de colorantes.....	12
2.1.3.1 Clasificación de acuerdo de acuerdo a su aplicación en fibras textiles.....	12
2.1.3.2 Clasificación en función de su estructura química.....	13
2.1.4 Aspectos generales de colorantes azo.....	16
2.1.5 Características del colorante naranja ácido 24 (NA 24).....	19
2.2 Oxidación Química: Proceso Fenton	22
2.2.1 Conceptos básicos.....	22

2.2.2	Proceso Fenton.....	22
2.2.2.1	Reacción Fenton.....	22
2.2.2.2	Variables del proceso.....	25
2.2.3	Pretratamiento Fenton.....	27
2.3	Oxidación biológica: lodos activados.....	28
2.3.1	Degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes.....	29
2.3.2	Biodegradación de colorantes azo por lodos activados.....	29
2.3.2.1	Adsorción del colorante en el lodo.....	30
2.3.2.2	Degradación por lodos activados de efluentes pretratados.....	32
2.3.3	El sistema de lodos activados.....	32
2.3.3.1	Variables del proceso.....	33
3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	37
3.1	Pruebas con el colorante Naranja ácido 24 (NA 24).....	37
3.1.1	Selección del colorante NA 24.....	37
3.1.2	Caracterización del colorante NA 24.....	38
3.1.2.1	Obtención del espectro de absorción.....	38
3.1.2.2	Obtención de la curva de calibración.....	38
3.1.2.3	Caracterización del efluente del proceso de producción del colorante NA 24.....	39
3.2	Procedimiento experimental para el proceso acoplado de oxidación química y biológica.....	39
3.3	Medición de parámetros.....	41
3.4	Pretratamiento por medio del proceso Fenton.....	42
3.4.1	Determinación de las variables del proceso Fenton.....	43
3.4.1.1	pH.....	43
3.4.1.2	Temperatura de trabajo más adecuada.....	43
3.4.1.3	Concentración más adecuada de Fe ⁺²	43
3.4.1.4	Pruebas exploratorias con peróxido de hidrógeno.....	44

3.4.2	Preparación de los reactivos para el proceso de Fenton.....	45
3.4.2.1	Muestra sintética del colorante naranja ácido 24.....	45
3.4.2.2	Solución de sulfato ferroso.....	45
3.4.2.3	Solución de ácido sulfúrico.....	45
3.4.2.4	Concentración del peróxido de hidrógeno.....	45
3.4.2.5	Preparación de la solución de catalasa.....	46
3.5	Montaje del sistema de lodos activados con agua del pretratamiento por Fenton....	47
3.5.1	Determinación de los parámetros de operación.....	50
3.5.2	Variables del proceso de lodos activados.....	51
3.5.2.1	Oxígeno disuelto Velocidad de consumo de oxígeno.....	51
3.5.2.2	Control de la recirculación de lodos.....	51
3.5.2.3	pH.....	52
3.5.2.4	Adición de nutrientes (reactor dos).....	52
3.6	Análisis del proceso acoplado y metodología estadística.....	53
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
4.1	Resultados de la Caracterización del colorante naranja ácido 24.....	54
4.2	Pruebas preliminares para el pretratamiento Fenton.....	55
4.2.1	Temperatura óptima en la remoción de la DQO y el color.....	55
4.2.2	Determinación de la concentración más adecuada de Fe^{2+}	56
4.2.3	Resultados de las pruebas exploratorias con peróxido de hidrógeno.....	58
4.2.4	Determinación del tiempo de reacción y de la concentración más adecuada de peróxido de hidrógeno.....	59
4.2.5	Carbono orgánico total de la muestra pretratada.....	61
4.2.6	Condiciones iniciales y finales del agua pretrazada por Fenton.....	62
4.3	Resultados monitoreo del sistema de lodos activados.....	63
4.3.1	Parámetros de operación.....	63
4.3.2	Condiciones de alimentación del proceso de lodos activados.....	63

4.3.3	Monitoreo de los parámetros de operación y de las variables del proceso.....	65
4.3.3.1	Sólidos suspendidos volátiles del licor mezclado (SSVLM).....	65
4.3.3.2	Oxígeno disuelto y velocidad de consumo de oxígeno.....	65
4.3.3.3	Medición de la DQO.....	66
4.3.3.4	colorante en el efluente del proceso de lodos activados.....	69
4.3.3.5	Resultado del monitoreo del pH.....	69
4.4	<i>Condiciones iniciales y finales de DQO, concentración de colorante, COT y toxicidad del proceso acoplado, y remoción.....</i>	71
4.5	<i>Análisis estadístico para entradas y salidas del proceso acoplado.....</i>	73
5.	CONCLUSIONES.....	74
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	77
	ANEXO 1. Análisis realizados al proceso acoplado oxidación química y biológica para la degradación del colorante naranja ácido 24.....	1-a
	ANEXO 2. Análisis estadístico para entradas y salidas del proceso de oxidación química y biológica.....	2-a

ÍNDICE DE TABLAS, GRÁFICAS, FIGURAS Y FOTOS
TABLAS

Tabla 2-1	Clasificación de colorantes azo en el sistema de Índice de Color.....	15
Tabla 2.2	Lista De Colorantes Orgánicos Reconocidos Como Carcinógenos.....	17
Tabla 2-3	Aminas aromáticas con potencial carcinogenicidad.....	18
Tabla 2-4	Colorantes azo que se dividen en las aminas carcinogénicas 2,4-Xilidina y 2,6-Xilidina.....	20
Tabla 2-5	Reactividad de varias especies químicas.....	23
Tabla 2-6	Comportamiento de 18 colorantes azo, solubles en agua, en lodos activados.....	31
Tabla 2-7	Comportamiento de las varias clases de colorantes azo en lodos activados.....	31
Tabla 2-8	Requerimiento de nutrientes traza para la oxidación biológica.....	35
Tabla 2-9	Principales mecanismos que pueden ocurrir durante la aclimatación.....	36
Tabla 3-1	Concentración del colorante NA 24 en el agua del proceso de producción.....	39
Tabla 3-2	Técnicas de análisis e instrumentos usados en la medición de parámetros del proceso acoplado.....	41
Tabla 3-3	Densidad de soluciones de H ₂ O ₂	45
Tabla 3-4	Nutrientes adicionados al reactor 2 del proceso de lodos activados.....	52
Tabla 4-1	Parámetros medidos en la caracterización del efluente del proceso de producción del colorante NA 24 y de la muestra sintética.....	55
Tabla 4-2	Efecto de la variación de la concentración de Fe ²⁺ en la concentración de 1000 mg/l decolorante naranja ácido 24.....	56
Tabla 4-3	Efecto de la variación de la concentración de Fe ²⁺ en la DQO del colorante NA 24.....	57
Tabla 4-4	Efecto de la variación de la concentración de Fe ²⁺ en la remoción de 200 mg/ de colorante NA 24.....	58
Tabla 4-5	Efecto de la variación de la concentración de H ₂ O ₂ sobre la concentración de colorante residual.....	59
Tabla 4.6	Efecto de la variación de peróxido de hidrógeno sobre la concentración de colorante y sobre el tiempo de reacción.....	60

Tabla 4-7	Efecto de la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la DQO y el tiempo de reacción.....	61
Tabla 4-8	Condiciones iniciales y finales del proceso Fenton.....	62
Tabla 4-9	Parámetros de operación para el sistema de lodos activados.....	63
Tabla 4-10	Condiciones de alimentación de los reactores uno y dos del sistema de lodos activados	64
Tabla 4-11	Velocidad específica de consumo de oxígeno en los reactores de lodos activados.....	66
Tabla 4-12	pH en el influente y licor mezclado en los reactores uno y dos del sistema de lodos activados	69
Tabla 4-13	Remoción de DQO, COT, [colorante] y toxicidad en el proceso acoplado de oxidación química y biológica	71
Tabla 4-14	Análisis estadístico para entradas y salidas del proceso acoplado, para DQO y concentración de colorante NA 24.....	73

GRÁFICAS

Gráfica 4.1	Espectro de absorción del colorante naranja ácido 24.....	54
Gráfica 4.2	Remoción del color por Fenton a diferentes temperaturas.....	55
Gráfica 4.3	Remoción de la DQO por Fenton a diferentes temperaturas.....	57
Gráfica 4.4	Remoción de colorante NA 24, con diferentes concentraciones de Fe(II), por Fenton	57
Gráfica 4.5	Efecto de la variación de peróxido de hidrógeno en la remoción y concentración de colorante, en el pretratamiento Fenton.....	60
Gráfica 4.6	Variación del carbono orgánico total (COT), en cuatro horas de reacción. Condiciones elegidas para el influente del al sistema de lodos activados.....	62
Gráfica 4.7	Sólidos Suspendidos Volátiles del Licor Mezclado en la etapa de alimentación del agua pretratada por el proceso Fenton.....	65
Gráfica 4.8	Oxígeno Disuelto en los reactores uno y dos del proceso de lodos activados.....	66
Gráfica 4.9	Consumo De Oxígeno en los reactores uno y dos del proceso de lodos activados.....	66
Gráfica 4.10	Demanda Química De Oxígeno (DQO), en el influente y efluente del sistema de lodos activados.	67
Gráfica 4.11	Demanda Química De Oxígeno (DQO), en el influente y efluente del proceso Fenton y en el agua residual doméstica durante su etapa de alimentación.....	67
Gráfica 4.12	Concentración de colorante en el efluente del sistema de lodos activados.....	68
Gráfica 4.13	Variación del pH en el licor mezclado de los reactores de lodos activados.....	70
Gráfica 4.14.a	DQO media en el influente y efluente del proceso Fenton y en el de lodos activados	72
Gráfica 4.14.b	COT media en el influente y efluente del proceso Fenton y en el de lodos activados	72
Gráfica 4.14.c	Concentración media de colorante en el influente y efluente del proceso Fenton y en el de lodos activados.....	72

FIGURAS

Figura 1.1	Modos de oxidación química de efluentes tóxicos.....	8
Figura 2.1	Espectro de la radiación en la región visible.....	11
Figura 2.2	Síntesis del colorante Naranja Ácido 24 (NA 24).....	21
Figura 2.3	Diagrama de flujo con las características esenciales de un sistema de lodos activados.....	33
Figura 3.1	Diagrama de flujo del proceso acoplado de oxidación química y biológica.....	40
Figura 3-2	Diagrama del sistema experimental para la aplicación del proceso de lodos activados.....	48

FOTOS

Foto 3-1	Colorante naranja ácido 24 en polvo.....	37
Foto 3-2	Colorante naranja ácido 24 en muestra sintética	37
Foto 3-3	Aplicación del proceso Fenton para volumen de 4 litros.....	42
Foto 3-4	proceso de lodos activados con alimentación de agua proveniente del pretratamiento Fenton.....	49
Foto 3-5	Reactores del proceso de lodos activados.....	50
Foto 4-1	Influentes del proceso acoplado de oxidación química y biológica.....	64
Foto 4-2a	Influyente y efluente del proceso de lodos activados 1.....	72
Foto 4-2 b	Influyente y efluente del proceso de lodos activados 2.....	72

ABREVIATURAS

ABS	ABSORBANCIA
CAS	CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (SERVICIOS DE ABSTRACTOS EN QUÍMICA)
CEPIS	CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE
CI	COLOUR INDEX (ÍNDICE DE COLOR)
COT	CARBONO ORGÁNICO TOTAL
CSTEE	SCIENTIFIC COMMITTEE FOR TOXICITY, ECOTOXICITY AND THE ENVIRONMENT (COMITÉ CIENTÍFICO PARA LA TOXICIDAD, ECOTOXICIDAD Y EL AMBIENTE)
DBO ₅	DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO A LOS CINCO DÍAS
DQO	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO
EC ₅₀	EFFECTO DE LA CONCENGRACIÓN PROBADA LA 50 % DE LA POBLACIÓN
ETAD	ECOLOGICAL AND TOXICOLOGICAL ASSOCIATION OF DYES AND ORGANIC PIGMENTS MANUFACTURERS (ASOCIACIÓN DE ACOLOGÍA Y TOXICOLOGÍA DE MANUFACTURA DE COLORANTES Y PIGMENTOS)
EU	UNIÓN EUROPEA
FM	RELACIÓN ALIMENTO MICROORGANISMOS
IMTA	INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
IUPAC	INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (UNIÓN INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA Y APLICADA)
K _{ow}	COEFICIENTE DE REPARTO
LA	LODOS ACTIVADOS
LD ₅₀	DOSIS LETAL QUE MATA AL 50 % DE LA POBLACIÓN (LC ₅₀ = CONCENTRACIÓN LETAL QUE MATA AL 50 % DE LA POBLACIÓN)
NA 24	NARANJA ÁCIDO 24
n _m	NANÓMETROS
N-NH ₃	NITRÓGENO AMONIAICAL
N-NY	NITRÓGENO TOTAL
OD	OXÍGENO DISUELTO
OMS	ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD
OPS	ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD
PAO	PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN
PF	PRETRATAMIENTO FENTON
Q	FLUJO DE ALIMENTACIÓN DE AGUA RESIDUAL
Q _R	FLUJO DE LA RECIRCULACIÓN DE LODOS
SCCNPF	SCIENTIFIC COMMITTEE ON COSMETIC PRODUCTS AND NON FOODPRODUCTS (COMITÉ CIENTÍFICO EN PRODUCTOS COSMÉTICOS Y NO ALIMENTARIOS)
SSVLM	SÓLIDOS SUSPENDIDOS VOLÁTILES DEL LICOR MEZCLADO
US EPA	AGENCIA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL DE ESTADOS UNIDOS
UT	UNIDADES DE TOXICIDAD
UV-VIS	ULTRAVIOLETA - VISIBLE
WBG	WORLD BANK GROUP
SDC	SOCIETY OF DYERS AND COLOURIST

RESUMEN

En el trabajo desarrollado en esta tesis se utilizó un acoplamiento de reacciones de oxidación química y biológica (pretratamiento químico-tratamiento biológico), para degradar al colorante naranja ácido 24 en un agua sintética, el cual es comúnmente utilizado y tiene problemas serios para ser eliminado de un efluente de la industria que lo produce.

Como pretratamiento químico se eligió al reactivo de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) y como proceso biológico el sistema de lodos activados. Para el pretratamiento con el reactivo de Fenton se hicieron pruebas para la elección de las condiciones óptimas en el tratamiento de una concentración alta de colorante naranja ácido 24 (1000 mg/l). La elección de la concentración de colorante utilizado se hizo de acuerdo con la concentración encontrada en el efluente real de una industria productora de este colorante. Una vez obtenidas las condiciones óptimas con el pretratamiento Fenton, se caracterizó su efluente para saber el grado de mineralización y las condiciones con las que se alimentó al proceso de lodos activados.

En el proceso de lodos activados se montaron dos reactores y ambos arrancaron su operación con agua residual doméstica, con el fin de obtener condiciones de operación estables e iguales en ambos reactores y, posteriormente, alimentar el agua pretratada por el proceso de Fenton. La alimentación del agua pretratada fue de la siguiente forma: En el primer reactor la alimentación se hizo con agua pretratada por Fenton y con agua residual doméstica en partes iguales y, en el segundo reactor, se trató el agua del pretratamiento Fenton adicionándole nutrientes únicamente.

Al final del proceso acoplado, con ambos tipos de alimentación, la remoción final del Carbono Orgánico Total (COT) fue del 93%, mientras que la demanda química de oxígeno (DQO), de 97% y la decoloración de casi 100%.

Finalmente, con los resultados obtenidos en los dos tipos de alimentación del proceso acoplado se hizo una comparación estadística (ANOVA). Las variables que se compararon fueron la DQO y concentración de colorante obtenida en sus influentes y efluentes. Este análisis sirvió para saber si

hubo diferencia significativa en sus efluentes finales, así como para saber si las alimentaciones al proceso de lodos activados, se operaron con DQO y concentración de colorante estadísticamente iguales. A pesar de la variación en la alimentación, no se obtuvo diferencia estadísticamente significativa en la remoción de la DQO y concentración de colorante; sin embargo, en las condiciones de operación para ambos tipos de alimentación se obtuvieron las siguientes variaciones:

1. para el reactor operado con agua pretratada por Fenton, mezclada con agua residual, se obtuvo un pH estable de 6.64 en el licor mezclado (sin ajustar el pH de la alimentación). Mientras que la alimentación con 100% de agua pretratada por el proceso Fenton el pH varió de 7.56 a 4.86 en tres días, en el licor mezclado (también sin ajustar el pH).
2. La velocidad específica de consumo de oxígeno para la alimentación con la mezcla de agua del pretratamiento por Fenton y residual se logró elevarla a los valores que se obtenían antes de agregar el agua pretratada por Fenton (condiciones estables), mientras que para la alimentación con agua 100% del pretratamiento por Fenton no se logró obtener valores de la tasa de consumo de oxígeno con agua residual (de 2.7 bajo a 0.55 (mg/g)/h)

Se concluye que la alimentación con agua pretratada por el proceso de Fenton mezclada con agua residual es la mejor opción para tratar este colorante ya que es el de más fácil operación y con la cual se logró la mineralización del colorante.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

Las aguas residuales generadas por numerosos procesos industriales contienen contaminantes orgánicos tóxicos o recalcitrantes que no son eliminados por sistemas de tratamiento biológico convencional.

Ejemplo de este tipo de contaminantes son los colorantes sintéticos, que se caracterizan por su resistencia a la luz, y al ataque microbiano, lo que los hace atractivos y funcionales para la industria, pero dan lugar a compuestos cada vez más recalcitrantes (IMTA, 2000). Este es el caso de colorantes con sustituciones tales como azo, nitro y grupos sulfo (Pagga y Brown, 1986).

Los tratamientos biológicos son, hasta el momento, los menos costosos. Por ello es importante, para compuestos recalcitrantes, desarrollar procesos de pretratamiento eficientes, ya sean físicos o químicos que reduzcan la toxicidad y/o incrementen la biodegradabilidad de las sustancias, con un mínimo impacto en el ambiente y que permitan enviar el agua pretratada a un tratamiento biológico del agua (menor costo).

Estudios previos han evaluado aplicar algunas combinaciones de oxidación química y procesos biológicos para tratar los contaminantes del agua residual industrial. Los procesos químicos utilizados incluyen el ozono, ozono/peróxido de hidrógeno, reactivo de Fenton, ozono/UV, oxidación con aire húmedo, luz solar natural, fotocatalisis y gran cantidad de otros procesos (Pulgarin *et al.*, 1999).

1.2 LA INDUSTRIA QUÍMICA DE COLORANTES

La importancia de la industria de colorantes orgánicos, los cuales son preparados sintéticamente a partir de hidrocarburos aromáticos, se puede observar cotidianamente debido a que son materias primas de sectores tan variados como el textil, plásticos, alimentos, etc.

La producción de los colorantes en el ámbito mundial se estima cercana a las 700 000 toneladas; un poco más de la mitad está destinada a la producción de colorantes textiles y alrededor del 15% a industrias como el papel, piel, etc. El 25% corresponde a la producción de pigmentos orgánicos. De los colorantes disponibles actualmente en el mercado mundial, más del 50% son compuestos azo (IMTA, 2000).

Los colorantes azo están internacionalmente regulados, especialmente para el uso en drogas, cosméticos, alimentos y empaque de alimentos. En Francia, los Países Bajos, Austria y Alemania las restricciones en el uso de colorantes azo en textiles (cuero y textiles) han sido o están siendo implementadas. En Alemania, sin embargo, las restricciones son relativas a la presencia posible de metabolitos intermediarios, es decir aminas aromáticas potencialmente carcinógenas en el ambiente de trabajo (Øllgaard H. *et al.*, 1998).

1.2.1 GENERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA QUÍMICA DE COLORANTES

La industria de colorantes y sus aplicaciones generan enormes cantidades de desechos que vertidos en cuerpos de agua generan serios inconvenientes relacionados con el color mismo, además de los esperables por la posible toxicidad de los compuestos o sus derivados.

Entre los problemas generados por colorantes se encuentran la contaminación estética o visual, que modifica el color natural del agua, y la acción de filtro luminoso, que impide el paso natural de la radiación luminosa al ambiente en el cuerpo de agua (IMTA, 2000).

La persistencia del color en las aguas residuales representa un gran problema, ya que la concentración del colorante en cuerpos receptores puede ser menor a la de cualquier otro compuesto tóxico permitido por la legislación, sin embargo, es capaz de colorear el suelo y la

vegetación circundante a los cuerpos receptores muchas veces terrenos fértiles utilizados para la agricultura y el ganado.

De las 700,000 toneladas de colorantes que se producen anualmente en el mundo, el 15% del total de la producción de colorantes se pierde en los efluentes de industrias de síntesis y procesamiento lo que equivale a una liberación al ambiente de 28.7 toneladas diarias (Anliker, 1987).

La capacidad de generación de agua residual es del orden de 1 a 700 litros por kg de producto excepto para colorantes a la cuba que puede tener valores de 8,000 litros por kg de producto. Los niveles de DBO y la DQO, para colorantes azo pueden ser del orden de 25 kg por kilogramo de producto y 80 kg por kilogramo de producto respectivamente. Los efluentes líquidos que se obtienen después de la limpieza de los equipos al finalizar la síntesis del colorante, pueden contener residuos orgánicos tóxicos (WBG, 1998).

Los colorantes azo cuya base son las aminas aromáticas, pueden contener éstas como impurezas introducidas durante el proceso de fabricación, por lo que los cuerpos de agua también las contendrán. Las aminas aromáticas pueden estar presentes también como resultado de degradación térmica o fotoquímica de colorantes azo (Øllgaard H. *et al.*, 1998).

En un estudio conducido por la US EPA, se midió la concentración de colorantes en efluentes de 25 industrias textiles. La concentración del carbono orgánico total (COT) promedio fue de 276 mg/l (oscila entre 55 y 1,120 mg/l). La concentración del colorante no se midió, pero se estima que fue entre el 2 y 10% del COT (La concentración típica de colorantes está entre 10 y 50 mg/l). La demanda química de oxígeno, DQO, indicó niveles de 5.5 a 112 mg/l.

Efluentes decolorados contienen menos de 1 mg/l de colorante, y el COT de colorantes textiles después de las etapas de tratamiento biológico y primario es normalmente menor de 0.5 mg/l. (Clarke y Anliker, 1980).

1.3 MÉTODOS DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES AZO

El tratamiento de aguas residuales de la industria de colorantes y textil es un problema ambiental al que se le ha dado mucha atención ya que muchos colorantes textiles son tóxicos y no son biodegradables, y en consecuencia son descargados a canales y ríos permaneciendo en el ambiente.

La investigación en la decoloración de efluentes de la industria de colorantes y textil, con frecuencia se desarrolla por las siguientes razones:

1. Muchos de los colorantes que existen en el mercado son xenobióticos, por lo que con frecuencia se necesita más que un proceso biológico de tratamiento para su remoción total (Vandevivere C. *et al.*, 1998).
2. Los subproductos generados en la remoción de colorantes, conocidos como metabolitos (aminas aromáticas, algunas potencialmente carcinogénicas), presentan problemas de toxicidad, por lo que se hace indispensable la mineralización del colorante (Vandevivere C. *et al.*, 1998).

En general existen métodos físicos-químicos y biológicos para el tratamiento de colorantes azo, sin embargo, debido a la alta estabilidad de estos colorantes, su degradación no es fácil.

Los procesos físicos y químicos son la floculación, membranas de filtración, coagulación electrocinética, destrucción electroquímica, intercambio iónico, oxidación química y diferentes técnicas de absorción. Una revisión de las diversas tecnologías y técnica de tratamiento, y su eficiencia en la degradación de compuestos xenobióticos ha sido dada por Matsumoto *et al.*, 1995. Sin embargo, Banat *et al.*, 1996 y Pulgarin *et al.*, 1999, concluyen que se necesitan más de un proceso de tratamiento para la decoloración de un agua con colorantes recalcitrantes. Generalmente una combinación de procesos, los cuales probablemente involucran una combinación de diversos métodos. Pulgarin *et al.*, 1999, indica que lo más viable es la combinación de un proceso físico-químico con un proceso biológico oxidativo.

1.4 JUSTIFICACIÓN

El colorante utilizado en esta tesis es el naranja ácido 24, y tiene problemas serios para ser eliminado de un efluente de la industria de colorantes, ya que no se degrada por el proceso de lodos activados convencional (la industria que lo produce lo envía a un proceso de lodos activados en el cual presenta serios problemas de color y toxicidad), y el efluente real, de su producción, presenta una concentración de aproximadamente 1000 mg/l de éste. Por ello se decidió usar, en secuencia, al proceso Fenton como pretratamiento, y el proceso de lodos activados como tratamiento biológico, ya que el agua que sale del efluente se manda a una planta de tratamiento de lodos activados. Las razones por las que es más viable el acoplamiento de un proceso químico

con un biológico, ambos oxidativos, para la degradación de colorantes recalcitrantes de tipo azo y otros colorantes solubles, se resumen a continuación:

- 1) Las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales, en las que se usa adsorción y biodegradación aeróbica, tienen baja eficiencia de remoción para colorantes azo y otros colorantes solubles, lo cual conduce a aguas coloreadas en las fuentes receptoras de los efluentes de la industria de colorantes y textil. Como consecuencia, en algunos países se han establecido nuevas restricciones para las descargas de efluentes coloreados (Vandevivere *et al.*, 1998).
- 2) La degradación anaerobia presenta una buena eficiencia de remoción de color, sin embargo, presenta algunas desventajas: no es posible una mineralización total ya que los metabolitos generados resultan tóxicos para los microorganismos responsables de la decoloración, y el tiempo de remoción de color o de degradación pueden ser de días o meses (Vandevivere *et al.*, 1998).
- 3) El uso de hongos tales como *Phanerochaete chrysosporium* y *Trametes versicolor* han tenido buenos resultados para la detoxificación y decoloración, sin embargo, aunque se ha logrado, no se ha podido resolver los problemas asociados con la contaminación microbiana, requerimientos de co-metabolismos, atascamiento micelial del bioreactor y largos tiempos de retención (Archibald, 1992; Masten y Davies, 1994).
- 4) El proceso acoplado anaerobio / aerobio presenta buenos resultados en la mineralización de colorantes, sin embargo los tiempos de decoloración que presenta el proceso anaerobio es largo (de días o meses) (Vandevivere *et al.*, 1998).
- 5) El proceso acoplado de oxidación química (como proceso avanzado de oxidación) y biológica presenta resultados prometedores. La estabilidad, de los colorantes azo, a la luz visible es alta, y se ha demostrado una baja degradación (Clarke y Anliker, 1980). La foto estabilidad de los colorantes azo es alta en agua pura, pero en presencia de materiales húmicos naturales, la foto descomposición es rápidamente acelerado, probablemente por oxidación con oxígeno molecular o por radicales hidroxilo (Brown y Anliker, 1988).

Algunos procesos avanzados de oxidación son los que utilizan H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV y $H_2O_2/O_3/UV$, proceso Fenton ($Fe\ II + H_2O_2$), foto Fenton y foto oxidación con TiO_2 . Mientras que la foto oxidación con TiO_2 se está usando en escala piloto, el reactivo de Fenton se usa en plantas a gran escala en Sudáfrica (Vandevivere *et al.*, 1998).

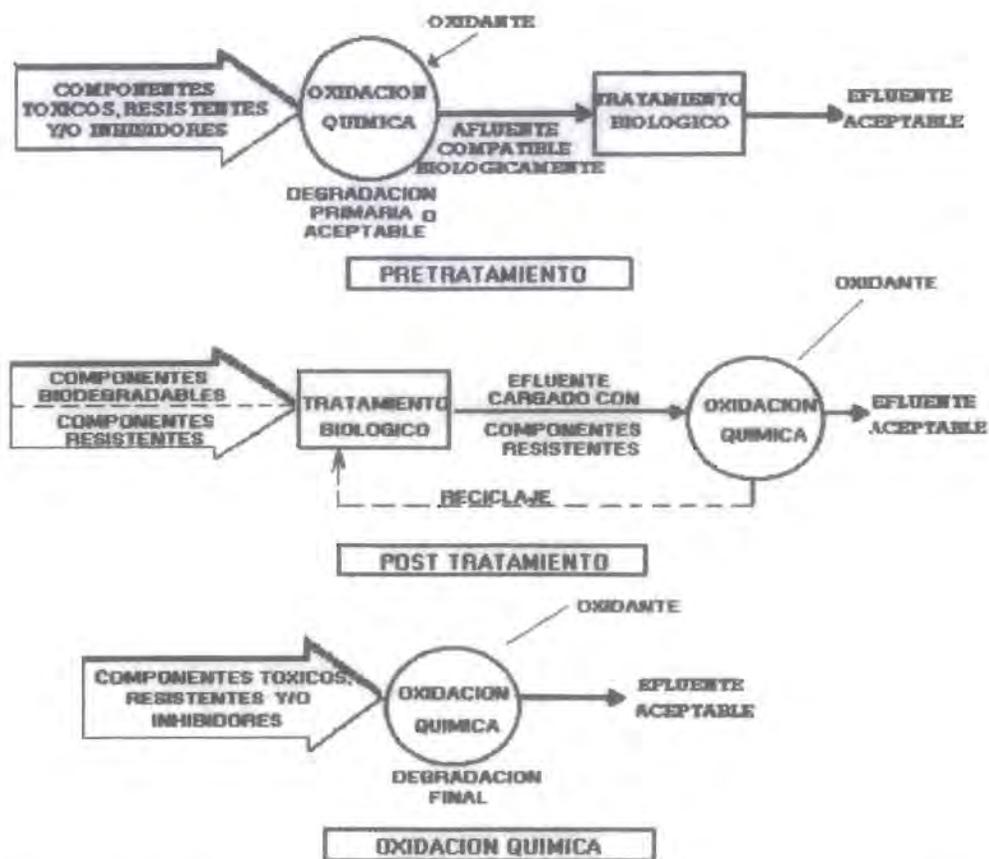


Figura 1.1. Modos de oxidación química de efluentes tóxicos.

Ref: CEPIS, 1997.

<http://www.cepis.ops-oms.org/eswww/fulltext/publica/contsust/confi623.html>

La foto oxidación con el TiO_2 se ha llevado a cabo como un postratamiento a nivel piloto, mientras que el proceso Fenton se ha usado como un pretratamiento (Vandevivere C. *et al.*, 1998), al acoplarse con algún tratamiento biológico. La aplicación de la foto oxidación en aguas con concentraciones altas de colorante está limitada por la acción del colorante que actúa como filtro luminoso, que impide el paso natural de la radiación luminosa en el cuerpo de agua (IMTA 2000).

De acuerdo con lo publicado por el CEPIS para la evaluación y manejo de sustancias tóxicas en aguas superficiales, la figura 1.1 muestra los modos de oxidación química de efluentes tóxicos. En el caso del color en aguas generadas en la industria de colorantes, la oxidación se debe hacer como un pretratamiento químico, ya que las concentraciones de colorantes en las aguas residuales de muchas de estas industrias de colorantes, son altas (W B G, 1998).

1.5 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un sistema de tratamiento por acoplamiento de oxidación química y biológica, usando como pretratamiento químico el reactivo de Fenton y el sistema de lodos activados como tratamiento biológico, con el fin de degradar un agua sintética preparada con el colorante azoico, naranja ácido 24.

1.5.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- Pretratar químicamente mediante el proceso de Fenton, un agua sintética preparada con el colorante naranja ácido 24.
- Acoplar el efluente pretratado por el proceso de Fenton con el sistema de lodos activados para la degradación completa del colorante naranja ácido 24.

1.6 HIPÓTESIS

Con la aplicación de un sistema de tratamiento acoplado (oxidación química y biológica), es posible degradar un efluente conteniendo al colorante diazoico naranja ácido 24. Ya que con el reactivo de Fenton se logra la reducción de color y con el proceso de lodos activados es posible la mineralización.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 COLORANTES

2.1.1 CONCEPTOS BÁSICOS

La ETAD, asociación de toxicología y ecología de la industria de manufactura de colorantes, define a los colorantes como sustancias orgánicas fluorescentes o de color intenso las cuales imparten color a un sustrato por medio de una absorción selectiva de la luz (IMTA 2000).

La visión del color está basada en una variedad de procesos físicos, químicos, fisiológicos y psicológicos. La parte del espectro electromagnético visible para el hombre está entre 400 y 700 nm. La luz puede ser absorbida completamente, en parte o no ser absorbida por gases, líquidos y sólidos. La parte que no es absorbida puede reflejarse en la superficie de sólidos y líquidos o transmitirse a través de gases, líquidos o cristales sólidos. La luz transmitida al llegar a la retina del ojo humano, con una longitud de onda entre 400 y 700 nm, inicia una reacción fotoquímica y subsecuentemente, al mirar algún pigmento, una serie de reacciones independientes de la luz. Por una transferencia de información entre el ojo y el cerebro, este proceso resulta en una recepción visual.

La colorimetría está basada en procesos neurológicos en el ojo y en el cerebro. Si rayos electromagnéticos, cuya distribución de energía en el rango visible corresponde a la luz del sol en la tierra, alcanzan a un sólido el cual refleja toda la luz visible en forma difusa y con una refractancia completa, aparece en el ojo como color blanco. Por otro lado, si un sólido absorbe toda la luz nosotros lo veremos como negro. Si se absorbe una fracción constante de luz en todo el rango entre 400 y 700 entonces lo veremos como gris. Blanco, negro y gris son llamados colores acromáticos, se caracterizan por una absorción constante en el rango de 400 a 700 nm. En contraste con los colores acromáticos, los sólidos que muestran una o más bandas son los colores cromáticos, esto es tiene una absorción mínima y máxima en el espectro visible. Si una banda de absorción está localizada en una parte corta de la longitud de onda del espectro visible (400-430 nm) esta parte, en el máximo, será absorbida y el resto del espectro será reflejado y el sólido

aparecerá como amarillo en el ojo humano. Análogamente la banda de absorción a 430-480, 480-550, 550-600 y 600-700 nm, produce sólidos que en el ojo dará colores naranja, rojo violeta y azul respectivamente. Los sólidos de color verde se caracterizan por dos picos de absorción máxima a 400-450 y 580-700 nm (figura 2.1), una inspección cualitativa no permite discernir si un color verde fue originado de un tinte con dos picos de absorción máxima o de una mezcla de tintes azul y amarillo (Zollinger, 1991).

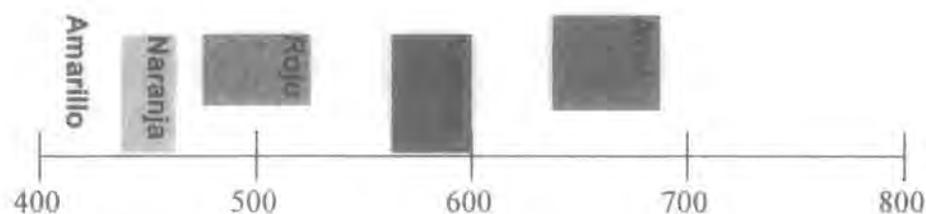


FIGURA 2.1. ESPECTRO DE LA RADIACIÓN EN LA REGIÓN VISIBLE

Numerosos compuestos coloreados de la misma estructura básica, que son generalmente sintetizados, difirieren únicamente en la posición de un sustituyente u otros detalles menores. El espectro de absorción de tales colorantes es diferente. Estas estructuras influyen en el espectro en lo que son, la intensidad de las bandas (la variación en el máximo de absorción) y una más corta o más larga longitud de onda. La aplicación comercial de un compuesto coloreado depende no únicamente de la posición de la banda de absorción con respecto a la longitud de onda; también de la intensidad de la banda como función de la concentración del colorante.

La intensidad en la absorción como función de la concentración del colorante puede ser expresada de acuerdo a la ley de Lambert-Beer:

$$\text{Log}(I_0/I) = E = \epsilon dc$$

En esta ecuación ϵ es una constante llamada absorbitividad molar, o coeficiente de absorción molar. La absorbancia de la solución se simboliza con la letra E, y c es la concentración de una solución. En la ecuación anterior se ve que la absorbancia de una solución aumenta directamente con la concentración de la sustancia absorbente y con la longitud del camino atravesado por el haz de luz (d). Colorantes con alto coeficiente de extinción molar (ϵ) son eficientes (en términos de color obtenible por mol de colorante) (Zollinger, 1991).

2.1.2 CORRELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DE COLORANTES Y SU COLOR

Las investigaciones, en lo que respecta a la correlación entre la constitución química y el color de compuestos orgánicos, empezaron con Grabe Liebermann en 1868 quien reconoció que todos los colorantes contienen un sistema de enlaces dobles conjugados. La primera teoría comprensible fue desarrollada por Uit en 1876, quien postuló que un compuesto presenta color sin llegar a impartirlo debido a la presencia de grupos particulares, los cromóforos, que deben estar enlazados al sistema de enlaces dobles conjugados en la molécula. Los cromóforos pueden impartir color si grupos llamados auxocromos se introducen (Zollinger, 1991).

2.1.3 CLASIFICACIÓN DE COLORANTES

Los colorantes se pueden clasificar en tintes y pigmentos, siendo la diferencia entre ellos el que los tintes son solubles en agua y los pigmentos no. Sin embargo, se ha usado indiscriminadamente el término "colorante" para los tintes. Los colorantes se clasifican de acuerdo a su aplicación en las fibras textiles y en función a su estructura química (IMTA, 2000).

2.1.3.1 CLASIFICACIÓN DE ACUERDO A SU APLICACIÓN EN FIBRAS TEXTILES

Colorantes directos. Se fijan directamente sobre la fibra, generalmente lana y seda, aunque también los hay para algodón, son con frecuencia compuestos aniónicos azo y su solubilidad en el baño de colorantes se reduce a veces con la adición de sal.

Colorantes dispersos. Los productos sintéticos (acetato de celulosa, poliésteres) son difíciles de colorear. Los colorantes dispersos se aplican en forma de materiales finamente divididos que se absorben en las fibras con las que forman una solución sólida. El grupo etanolamilo está con frecuencia en este grupo y ayuda tanto en la dispersión como en la absorción.

Colorantes ácidos. Esta designación tuvo su origen en el uso de un ácido mineral u orgánico en el teñido de ciertas fibras, mediante baño ácido. Son solubles en agua, se utilizan en la coloración del nylon, lana y seda, industria alimenticia y papel. Son compuestos aniónicos solubles en agua, tienen uno o más grupos sulfónicos o ácidos carboxílicos en su estructura molecular. Los mordientes incluyen Cr, Sn, Cu y Al. Generalmente son complejos azo, triarilmetano o antraquinona.

Colorantes básicos. Deben su nombre al hecho de que la molécula ionizada presenta una parte coloreada constituida por el catión. La mayor parte de los compuestos básicos son compuestos amino o amino sustituidos solubles en ácidos que se insolubilizan alcalinizando la solución. Tiñen en baño neutro las fibras animales y las vegetales mordentadas con taninos.

Colorantes reactivos. Estos colorantes reaccionan para formar un enlace covalente entre el colorante y la fibra celulósica. Se preparan preferentemente haciendo reaccionar el cloruro de cianurilo con algunos colorantes de los grupos azoicos antraquinones, ftalocianínicos, etc.; que generalmente presentan grupos amino.

Colorantes mordientes. Algunos colorantes se combinan con sales metálicas (mordiente significa amargo) para formar materiales coloreados muy insolubles llamados lacas. Tiñen las fibras mordentadas con hidróxidos metálicos, formando lacas.

Colorantes sulfurados. Son un grupo de colorantes de bajo costo que producen matices opacos en algodón. Tienen buena resistencia a la luz, al lavado, y a los ácidos, pero son muy sensibles al cloro. Son obtenidos por fusión del sodio y azufre con diversas sustancias orgánicas, como aminas o fenoles.

Colorantes de tina o a la cuba. Tienen estructura química muy compleja y casi todos son derivados de antraquinona o indantreno. Al reducirlos en solución se vuelven solubles en álcalis e incoloros, y se conocen como leucotinas. Los compuestos incoloros se utilizan para impregnar fibras de algodón, las que después son tratadas con un oxidante o se exponen al aire para desarrollar color. Los colorantes de tina son costosos pero se emplean para telas de servicio pesado con lavados frecuentes, como las camisas de uso industrial (IMTA, 2000).

2.1.3.2 CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DE SU ESTRUCTURA QUÍMICA

La clasificación basada en la presencia de ciertos grupos funcionales cromóforos y la estructura principal se describe a continuación:

Colorantes nitrosados. Colorantes con poca importancia comercial, la característica principal de estos colorantes es que en su estructura molecular está presente el grupo nitroso.

Colorantes de trifenilmetano. Grupo muy numeroso y variado de colores brillantes poco fijos que se consideran como los precursores de los colorantes sintéticos. Se usan en la industria alimenticia, cosmética, médica y textil. Su estructura molecular posee grupos cromóforos, auxocrómicos y batocrómicos, pero es la insaturación de los enlaces conjugados y el arreglo quinoide de su estructura, la causa de su coloración.

Colorantes xanténicos. Grupo pequeño de colorantes que en los tonos amarillo y rojo presentan una fluorescencia extraordinaria. En general se consideran como derivados de las ftaleínas y tienen diversos usos. Son derivados del xanteno (dibencenpirano) y en su estructura molecular se encuentra un grupo cromóforo ceto o amonio.

Colorantes acridínicos. Grupo pequeño de colorantes que generalmente se presentan en los tonos amarillos, rojo anaranjados o pardos, derivados de la acridina o de la difenila.

Colorantes tiazólicos. Grupo de colorantes que se consideran como intermedios para la fabricación de otros colorantes de grupos diferentes por ejemplo, azoicos, antraquinones, polimetínicos, etc. Es importante hacer notar que los derivados simples del tiazol no son sustancias coloreadas y que el color se presenta al combinarse el tiazol con uno o más núcleos bencénicos.

Colorantes azinicos. Grupo de colorantes de lo más antiguo que han sido desplazados por los colorantes azoicos. Son sustancias que por sí mismas no son coloreadas hasta que se introduce un auxocromo en su estructura. En su estructura está presente un núcleo derivado de la fenazina.

Colorantes sulfurados. Colorantes denominados así, no solo por contener un átomo de azufre en su estructura molecular sino también, porque se solubilizan en una solución de sulfuro de sodio. Su estructura molecular es muy compleja y poco conocida. En su estructura molecular existen grupos cromóforos constituidos por átomos de C y S.

Colorantes antraquinones. Colorantes con gran aceptación en la industria textil por su potencia tintórea y brillantez. Su aplicación es extensa y variada a pesar de sus altos costos de fabricación. En su estructura molecular está presente un núcleo antraquinona con grupos auxocromos, hidroxilo y/o sulfónicos y algunos sustituyentes que pueden ser incluso derivados del benceno.

Colorantes indigoides. Grupo de colorantes que tanto en su forma sintética como natural son los más antiguos. Son bien aceptados en la industria textil por su solidez y variedad. En su estructura

molecular está presente un núcleo de índigo con grupos auxocromo hidroxilo y/o sulfónicos y sustituyentes amino, halógeno, tío, etc.

Colorantes azoicos. Es el más numeroso y variado grupo de colorantes, en su estructura molecular está presente uno o más grupos (-N=N-), que es la parte de la molécula del colorante que produce color o grupo cromóforo (Øllgaard H. *et al.*, 1998). Los colorantes azo debido a su síntesis simple y relativa, y al número casi ilimitado de sustituyentes, son el grupo más numeroso de colorantes sintéticos. Este grupo tiene una subdivisión con relación al número de grupos azo presentes en la molécula (WBG, 1998):

- Mono-azoicos: con un grupo azo
- Di-azoicos: con dos grupos azo
- Tri-azoicos: con tres grupos azo
- Poli-azoicos: con cuatro o más grupos azo.

Debido a la complejidad de los nombres químicos, los colorantes azo son raramente referidos únicamente a la nomenclatura de la IUPAC o CAS. La literatura técnica ha adoptado ambas clasificaciones, por la constitución química y por el color.

Todo colorante azo comercialmente importante es identificado por el sistema de Índice de color (Colour Index). A cada colorante se le da un nombre genérico, por ejemplo, marrón directo, que brevemente da información sobre la aplicación y color. Además del nombre genérico, cinco dígitos se le destinan ambiguamente para identificar su estructura química. En el sistema de Índice de Color, los colorantes azo se proveen con números entre 11,000 y 39,999 que corresponden a la Clase Química mostrada en la tabla 2.1 (Øllgaard H. *et al.*, 1998):

Clase de colorante azo	CI no. de constitución
Mono azo	11,000-19,999
Diazo	20,000-29,999
Triazo	30,000-34,999
Poliazo	35,000-36,999
Azoico	37,000-39,999
(Øllgaard H. <i>et al.</i> , 1998).	

2.1.4 ASPECTOS GENERALES DE COLORANTES AZO

Los colorantes azo pueden subdividirse en dos grupos: iónicos y no iónicos. Aunque el máximo de absorción está en el rango de luz UV-visible, las presiones de vapor disponibles son muy bajas, en el rango de 10^{-20} a 10^{-8} mm Hg. La hidrólisis es, a excepción de colorantes reactivos, muy baja. En general, los colorantes azo iónicos son casi completamente o parcialmente disociados en solución acuosa. Los colorantes azo no iónicos, por otra parte, son poco solubles en agua (<100 mg/l). El coeficiente de reparto, K_{ow} estimado para los colorantes iónicos son generalmente muy bajos, p. ej. 10^{-5} para el Naranja ácido 10, y 100 para el Negro Directo 38. Sin embargo, los no iónicos tienen coeficientes de partición muy altos (K_{ow}), p. ejemplo, 3630 para el azul disperso 79, y 11220 para el Amarillo Solvente 2.

Las aminas aromáticas (metabolitos), que están entre las impurezas de los colorantes azo y los subproductos generados en la degradación de los colorantes, tienen propiedades físico químicas que varían dentro de los siguientes cuatro grupos: anilina, toluidina, benzidina y naftaleno. La solubilidad del metabolitos varía similarmente desde casi insoluble a muy soluble. Los máximos de absorción están en el rango de 240 a 300 nm; esto es abajo del rango de la región UV- visible. Las presiones de vapor están en el rango de $7.5 \cdot 10^{-7}$ a 0.32 mm Hg (Øllgaard *et al.*, 1998).

La toxicidad aguda de azo colorantes, como la definida por criterios de Estados Unidos para la clasificación de sustancias peligrosas, es más bien baja. La Información sobre la toxicidad oral aguda, incluyendo la irritación de ojos y piel, está en la forma de hojas de datos de seguridad disponible para muchos colorantes azo comerciales (Øllgaard *et al.*, 1998). Únicamente algunos colorantes azo muestran valores de LD_{50} superiores a 250 mg/kg peso cuerpo, una mayoría mostró valores de LD_{50} entre 250-2,000 mg/kg peso cuerpo (Clarke y Anliker, 1980). La mayoría de colorantes de tipo azo por si mismo no producen efectos mutagénicos o carcinogénicos. La Tabla 2-2 es una compilación de colorantes orgánicos que son reconocidos como carcinogénicos. Con excepción de dos compuestos, todos ellos son colorantes azo. Sin embargo, se ha reportado cierta toxicidad de sus productos de oxidación (Cronin, 1980), Además de que la exposición a ciertas aminas aromáticas puede causar metahemoglobinemia (Cronin, 1980), En muchos países Europeos, por ejemplo en Alemania, es aceptado que todos los colorantes azo pueden descomponerse para liberar aminas aromáticas que muchas de ellas son carcinogénicas. El comité científico en toxicidad, ecotoxicidad y ambiente (CSTEE) llegó a la conclusión que desde el punto

de vista de riesgo a carcinogenicidad, este aplica a los colorantes azo que se transforman en aminas aromáticas carcinogénicas (SCCNFP, 2002).

TABLA 2.2
LISTA DE COLORANTES ORGÁNICOS RECONOCIDOS COMO CARCINÓGENOS.

No C.I.	NOMBRE	No DE CAS	FUENTE
-----	TODOS LOS COLORANTES AZO FABRICADOS A BASE DE BENCIDINA, COLORANTES 4'4-DIARILAZOBIFENIL CON EXCEPCIÓN DE AQUELLOS ESPECIFICADOS EN ALGÚN ANEXO DE LA DIRECTIVA 67/54B/EEC	-----	1999/43/EC CAT. 3
10385	NARANJA ÁCIDO 3	6373-74-6	SCCNFP/0457/01
11000	AMARILLO SOLVENTE 1	60-09-3	97/56/EC CAT. 2
11020	AMARILLO SOLVENTE 2	60-11-7	SCCNFP/0457/01
11060	AMARILLO SOLVENTE 3	97-56-3	97/56/EC CAT. 2
12075 ^{1a}	PIGMENTO NARANJA 5	3468-63-1	SCCNFP/0457/01
12100	NARANJA SOLVENTE 2	2646-17-5	SCCNFP/0457/01
12120 ²	PIGMENTO ROJO 3	2425-85-6	SCCNFP/0457/01
12156	ROJO SOLVENTE 80	6358-53-8	SCCNFP/0457/01
15585 ^{1b}	PIGMENTO ROJO 53 PIGMENTO ROJO 53:1, SALES DE BARIO	2092-56-0, 5160-02-1	SCCNFP/0457/01
16150	ROJO ÁCIDO 26	3761-53-3	SCCNFP/0457/01
16155	TINTE ÁCIDO	3564-09-8	SCCNFP/0457/01
22120	ROJO DIRECTO 28	573-58-0	1999/43/EC CAT. 2
22610	AZUL DIRECTO 6	2602-46-2	1999/43/EC CAT. 2
23635	ROJO ÁCIDO 114	6459-94-5	SCCNFP/0457/01
23850	AZUL DIRECTO 14	72-57-1	ETAD ³
23860	AZUL DIRECTO 53	314-13-6	SCCNFP/0457/01
24400	AZUL DIRECTO 15	2429-74-5	SCCNFP/0457/01
24401	AZUL DIRECTO 218	28407-37-6	SCCNFP/0457/01
30145	PARDO DIRECTO 95	16071-86-6	94/60/EC CAT. 2
30235	NEGRO DIRECTO 38	1937-37-7	1999/43/EC CAT. 2
42500 ⁴	ROJO BÁSICO 9	479-73-2	SCCNFP/0457/01
42500 ⁴	ROJO BÁSICO 9, HIDROCLORADO	569-61-9	SCCNFP/0457/01
64500 ⁵	AZUL DISPERSO 1	2475-45-8	SCCNFP/0457/01
77603 ⁶	PIGMENTO AMARILLO 34	1344-37-2	SCCNFP/0457/01
77605 ⁶	PIGMENTO ROJO 104	12656-85-8	SCCNFP/0457/01

^{1a} Anexo II No. 397 de la Directiva de Cosméticos, agentes colorantes CI 12075 y sus pigmentos y sales

^{1b} Anexo II No. 401 de la Directiva de Cosméticos, agentes colorantes CI 15585

² Anexo IV de la Directiva de Cosméticos

³ Asociación de Ecología y toxicología de fabricas de colorantes y Pigmentos Orgánicos

⁴ arilmetano

⁵ antraquinona

⁶ 97/56/EC. Tóxico para la reproducción, categoría 1 (clasificación adicional).

REF: SCCNFP. (2002.)

La correlación entre la exposición de hombres a aminas aromáticas y el cáncer fue reportada en el año 1898 por Rehn (Ølgaard H. *et al.*, 1998). Este autor reportó cuatro casos de cáncer de vejiga llamados "cáncer de anilina".

TABLA 2-3. AMINAS AROMÁTICAS CON POTENCIAL CARCINOGENICIDAD			
NUMERO	CAS-No	NOMBRE	Clasificación EU
1	92-67-1	4-Aminobifenil	CA categoría 1
2	92-87-5	Bencidina	CA categoría 1
3	95-69-2	4-cloro-o-toluidina	CA categoría 1
4	91-59-8	2-Naftilamina	CA categoría 1*
5	97-56-3	o-Aminoazotolueno	CA categoría 1
6	99-55-8	5-Nitro-o-toluidina (2-Amino-4-nitrotolueno)	CA categoría 2
7	106-47-8	4-Cloroanilina	CA categoría 2*
8	615-05-4	4-Metoxi-m-fenilendiamina (2,4-diaminoanisol)	CA categoría 2*
9	101-77-9	4,4'-Metilendianilina (4,4'-Diaminodifenilmetano)	CA categoría 2
10	91-94-1	3,3'-Diclorobencidina	CA categoría 2
11	119-90-4	3,3'-Dimetoxibencidina	CA categoría 2
12	119-93-7	3,3'-Dimetilbencidina	CA categoría 2
13	838-88-0	4,4'-Metilendi-o-toluidina (3'-Dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano)	CA categoría 2
14	120-71-8	6-Metoxi-m-toluidina (p-Cresidina)	CA categoría 2
15	101-14-4	4'4'-Metilen-bis-(-2-Cloroanilina)	CA categoría 2
16	101-80-4	4,4'-Oxidianilina	CA categoría 2
17	139-65-1	4,4'-Tiodianilina	CA categoría 2
18	95-53-4	o-Toluidina	CA categoría 2
19	95-80-7	4-Metil-m-fenilendiamina (2,4'-Toluendiamina)	CA categoría 2
20	137-17-7	2,4,5-Trimetilaniлина	CA categoría 2*
21	90-04-0	o-Anisidina	CA categoría 2
22	60-09-3	4-Aminoazobenceno	CA categoría 2
23	399-95-1	4-Amino-3-fluorofenol	CA categoría 2
24	293733-21-8	6-Amino-2etoxinaftaleno	CA categoría 2*
25	95-68-1	2,4-Xilidina	CA categoría 3*
26	87-62-7	2,6-Xilidina	CA categoría 3*

* Categoría 2 en la lista alemana "List of Mak and BAT values"
REF: SCCNFP (2002.)

La relación entre la estructura de aminas aromáticas y carcinogenicidad varía considerablemente con la estructura molecular (Milman y Weisburger, 1994). Sin embargo, se pueden plantear una relación entre la estructura química y la posible toxicidad como sigue:

- Aminas aromáticas que consisten de dos o más anillos aromáticos conjugados están asociados con una alta y potencial carcinogenicidad.
- Aminas, con anillos aromáticos solos o no conjugados, pueden ser carcinogénicos también, pero el potencial es más bajo.
- Un grupo aril o alquil adjunto al nitrógeno de la amina puede modificar la carcinogenicidad potencial por la interferencia de la N-hidroxilación.
- La sustitución de grupos aril en el anillo aromático de las aminas tiene una influencia constante en la potencial carcinogenicidad: Anillos aromáticos sustituidos en posiciones "para", son generalmente más carcinogénicos que los que no lo están. La sustitución con un grupo metil o un metoxi en posición para de la amina aromática, con frecuencia incrementa la potencial carcinogenicidad. Considerando ácidos sulfónicos derivados, no muestran mutagenicidad y carcinogenicidad potencial. La tabla 2-3 es una lista de aminas aromáticas de potencial carcinogenicidad.

2.1.5 CARACTERÍSTICAS DEL COLORANTE NARANJA ÁCIDO 24

El colorante naranja ácido 24 (NA 24) es un colorante ácido diazo, descubierto por O. Wallach en 1881, de matiz naranja a rojo naranja muy intenso que sirve para colorear la lana, y el nylon además de usarse en la coloración de cuero, y como tinte para el cabello. Es soluble en agua y en etanol (color amarillo pardo) (SDC, Tercera Edición; SCCNFP, 2002).

En una evaluación de mutagenicidad (Muzzal y Cook, 1979), el colorante naranja ácido 24 no fue mutagénico, pero es probable que se hayan sacado conclusiones erróneas, ya que la activación metabólica no fue la adecuada. Por otra parte, un estudio de carcinogenicidad/toxicidad, desarrollado por la American Cyanamid Company en 1967, dio resultados negativos en pruebas de tiempo de vida de pinturas de piel, en ratones.

El colorante NA 24 puede liberar, por el rompimiento reductivo de uno o más grupos azo, a las aminas 2,4-Xilidina y 2,6-Xilidina, que están clasificadas como carcinógenas de categoría tres en las leyes químicas correspondientes en la unión europea (tabla 2-3), mientras que en la lista MAK-und BAT Werte, 1998, las clasifica como carcinógenos de categoría dos (SCCNFP, 2002). La tabla 2-4 muestra una lista de colorantes azo que pueden descomponerse para generar a las aminas carcinogénicas 2,4-Xilidina y 2,6-Xilidina. El colorante Naranja Ácido 24 genera ambas aminas

aromáticas, cuando se prepara con xilidina cruda, mientras que si se prepara con la 2,4-Xilidina sólo se generará esta amina aromática (SCCNFP, 2002).

TABLA 2-4.
COLORANTES AZO QUE SE DIVIDEN EN LAS AMINAS CARCINOGENICAS 2,4 XILIDINA Y 2,6 XILIDINA

NÚMERO	C.I-No	NOMBRE/ SINÓNIMO	DIAZOCOMPONENTE
1	20170	NARANJA ÁCIDO 24	2,4 XILIDINA Y 2,6 XILIDINA
2	26125	ROJO SOLVENTE 27	2,4 XILIDINA Y 2,6 XILIDINA
3	16020	NARANJA ÁCIDO 17	2,4 XILIDINA
4	20170	NARANJA ÁCIDO 24	2,4 XILIDINA
5	14900	ROJO ÁCIDO 8	2,4 XILIDINA
6	16150	ROJO ÁCIDO 26	2,4 XILIDINA
7	16151	ROJO ÁCIDO 26:1	2,4 XILIDINA
8	16152	ROJO ÁCIDO 26:2	2,4 XILIDINA
9	18070	ROJO ÁCIDO 48	2,4 XILIDINA
10	14695	ROJO ÁCIDO 135	2,4 XILIDINA
11	27210	ROJO ÁCIDO 170	2,4 XILIDINA
12	17785	ROJO DIRECTO 126	2,4 XILIDINA
13	19575	ROJO DIRECTO 168	2,4 XILIDINA
14	17815	ROJO DIRECTO 216	2,4 XILIDINA
15	29187	ROJO DIRECTO 264	2,4 XILIDINA
16	29105	VIOLETA DIRECTO 14	2,4 XILIDINA
17	27980	AZUL DIRECTO 116	2,4 XILIDINA
18	12740	AMARILLO SOLVENTE 16	2,4 XILIDINA
19	12140	NARANJA SOLVENTE 7	2,4 XILIDINA
20	20020	NARANJA SOLVENTE 30	2,4 XILIDINA

(SCCNFP, 2002).

La síntesis del colorante se presenta en la figura 2.2. Se forma por acoplamiento en las posiciones 2 y 4 del ácido sulfánilico y de la xilidina cruda respectivamente con el resorcinol. La reacción inicia con la diazotación, primero de la 2,4-Xilidina, con nitrito sódico en medio ácido generando la sal de diazonio correspondiente, que se copula en la posición 2 del resorcinol y posteriormente, en un

segundo paso, la diazotación del ácido sulfánilico (de igual manera que la hecha con la 2,4-Xilidina), que se copula en la posición 4 del resorcinol (SCCNFP, 2002; Zollinger, 1991).

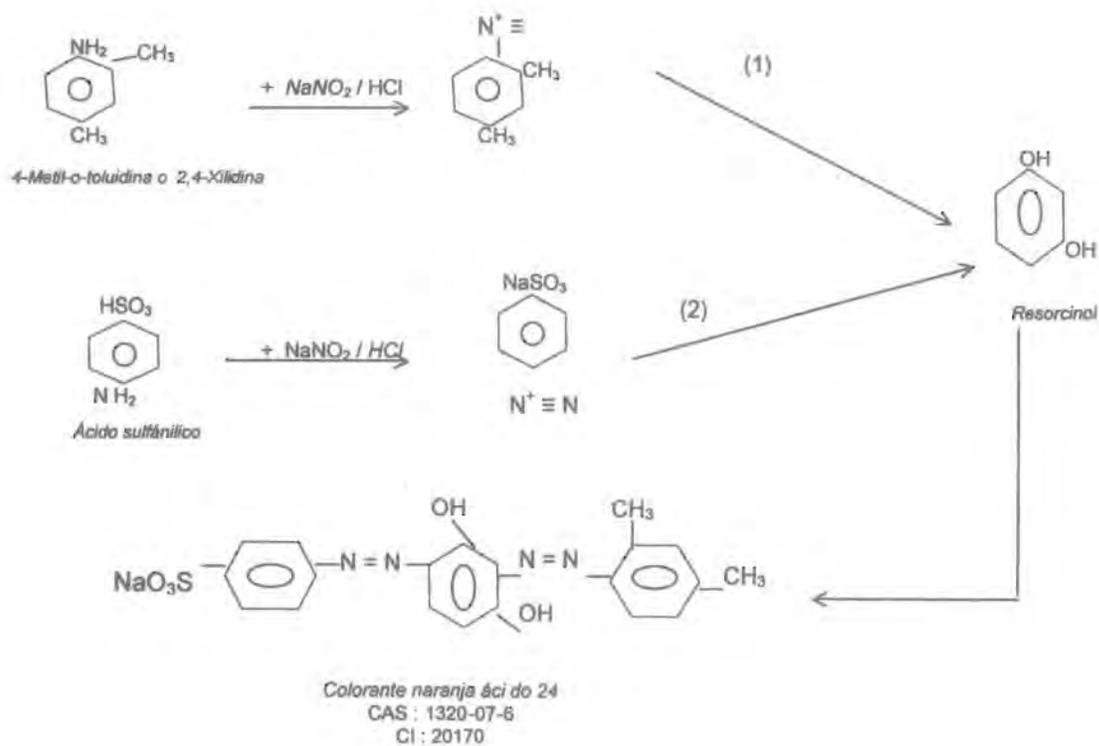


Figura 2.2. Síntesis del Colorante naranja ácido 24

SDC, Tercera Edición; Zollinger, 1991

2.2 OXIDACIÓN QUÍMICA: PROCESO FENTON

2.2.1 CONCEPTOS BÁSICOS

Los procesos químicos son operaciones en las cuales la remoción o tratamiento de los contaminantes se realiza mediante reacciones con compuestos químicos. Algunos procesos químicos importantes para el tratamiento de aguas residuales son la precipitación química, el ajuste del pH, la coagulación floculación, la adsorción-desorción, el intercambio iónico, la electrodiálisis, la desinfección y la oxidación.

La oxidación química es un proceso en el que una sustancia oxidante cambia el estado de oxidación de un contaminante al reaccionar con él. Los procesos de oxidación se pueden dividir en procesos tradicionales de oxidación y procesos avanzados de oxidación (Eckenfelder y Bowers, 1992). En los procesos tradicionales de oxidación una sustancia transfiere electrones a otra sustancia cambiando su estado de oxidación. Los procesos avanzados de oxidación (PAO) están basados en la generación de radicales hidroxilo los cuales son oxidantes altamente reactivos.

Las oxidaciones más comunes en reacciones orgánicas incluyen además de la generación de radicales hidroxilo, mecanismos específicos en donde se transfieren especies hidrogenadas u oxigenadas y óxidos. Los PAO son capaces de oxidar una gran variedad de compuestos, que de otro modo son difíciles de degradar, esto incluye a un amplio grupo de colorantes sintéticos de tipo azo. Los cuatro procesos que han sido más ampliamente estudiados son: ozonación, UV/ H₂O₂, reactivo de Fenton (H₂O₂ + Fe²⁺) y UV/TiO₂ (Aplin y Waite, 2000).

2.2.2 PROCESO FENTON

2.2.2.1 REACCIÓN FENTON

La reacción Fenton fue observada por primera vez en 1894 por su inventor H. J. H. Fenton, pero no fue reconocida hasta mediados de 1930, una vez que el mecanismo de reacción fue identificado. La reacción de Fenton, es usada para tratar una gran variedad de aguas residuales industriales con una amplia variedad de compuestos tóxicos orgánicos y recalcitrantes (fenoles, formaldehído, colorantes, pesticidas, gomas y plásticos).

<http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreaget.html>

El reactivo de Fenton es una mezcla de Fe (II) y peróxido de hidrógeno. El Fe (II) reacciona con el peróxido de hidrógeno para formar Fe (III), un radical hidroxilo, y un anión hidróxido. Si el radical hidroxilo no reacciona con alguna especie orgánica que pueda reaccionar con él, otro Fe (II) reaccionará con él para formar otro Fe (III) y otro anión hidróxido:

<http://www.madsci.org/post/archives/sep99/936854566.Ch.r.html>



El Fe (II) se regenera por la oxidación del Fe (III) con peróxido de hidrogeno generando además un radical peróxido y un protón H^+ . Si el radical peróxido pierde un protón da lugar a oxígeno gaseoso (Bahm y Chambers, 1997):



El radical hidroxilo es una de las especies químicas más reactivas conocidas, seguida en su reactividad únicamente de flúor elemental (tabla 2-5).

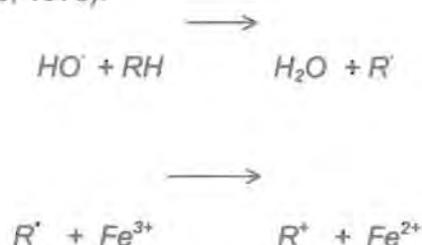
TABLA 2-5. REACTIVIDAD DE VARIAS ESPECIES QUÍMICAS	
Especie química	Poder de oxidación relativo ($\text{Cl}_2 = 1.00$)
Flúor	2.23
Radical Hidroxilo	2.06
Oxígeno atómico	1.78
Peróxido de Hidrógeno	1.31
Radical Perhidroxil	1.25
Permanganato	1.24
Dióxido de Cloro	1.15
Bromo	0.80
Yodo	0.54

<http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html>

El proceso estándar Fenton comprende la adición del peróxido de hidrógeno diluido a una solución de Fe (II), que genera radicales hidroxilo estequiométricamente; sin embargo, muchas aplicaciones

ambientales de la química del Fenton tienen algunas modificaciones, incluyendo el uso de altas concentraciones de peróxido de hidrógeno, medio buffer de fosfato, Fe (III), o catalizadores heterogéneos. Estas condiciones aunque no son tan estequiométricamente eficientes como las reacciones Fenton estándar, son frecuentemente necesarias para tratar contaminantes industriales y adsorber contaminantes en suelo y aguas subterráneas (Büyüksönmez *et al.*, 1989).

Los radicales hidroxilos reaccionan con una molécula orgánica, la posible secuencia de las reacciones es (Walling y Chieves, 1975):



La velocidad de reacción de esta secuencia sería más baja si se formaran especies complejas de Fe^{3+} , estas especies se forman a pH mayores de tres (Bahm y Chambers, 1997).

La molécula orgánica así transformada puede volver a ser atacada por radicales hidroxilo que la irán fraccionando hasta una posible mineralización de la misma. Flaherty y Huang, 1992, encontraron que en orden de reducción de concentraciones de carbono orgánico total, dos procesos de radical libre se pueden evaluar: el agente Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$) y la tecnología de oxidación avanzada que utiliza H_2O_2 / O_3 , H_2O_2 / UV y $H_2O_2 / O_3 / UV$. El agente Fenton requiere condiciones ligeras o moderadamente ácidas para que la reacción sea efectiva, en cambio, los otros procesos de oxidación avanzada pueden ser conducidas bajo condiciones alcalinas o ácidas (Martínez, 2002). El proceso de Fenton se eligió para este trabajo por las siguientes razones:

- Reduce la toxicidad de efluentes industriales
- Se puede usar como tratamiento principal o como pretratamiento
- Mejora la biodegradabilidad
- Remueve la DQO, la DBO y el color
- El peróxido de hidrógeno y las sales de hierro son fácilmente disponibles, por lo tanto de uso práctico.

2.2.2.2 VARIABLES DEL PROCESO

El proceso requiere ajustar a un pH óptimo, adicionar el hierro (como solución de FeSO_4), ajustar a una temperatura óptima y agregar lentamente el peróxido de hidrógeno. La velocidad de reacción depende de la estequiometría de los reactantes y las condiciones de pH y temperatura.

http://www.enzymetech.com/knowledge/all_tech.htm#fenton'sreaget.

a) Efectos de la temperatura. La velocidad de reacción con el reactivo de Fenton se incrementa con el aumento de la temperatura, aunque a temperaturas entre 40 y 60 °C, la eficiencia en la utilización del peróxido de hidrógeno decae (Bahm y Chambers, 1997), esto se atribuye a la acelerada descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua a altas temperaturas. La aplicación del reactivo de Fenton como un pretratamiento en aguas residuales muy cargadas requiere de una adición de peróxido de hidrógeno controlada o secuencial, para moderar el aumento de la temperatura que ocurre cuando inicia la reacción (dosis de peróxido de hidrógeno mayores de 10-20 g/l). Moderar la temperatura es importante no sólo por razones económicas también por razones de seguridad.

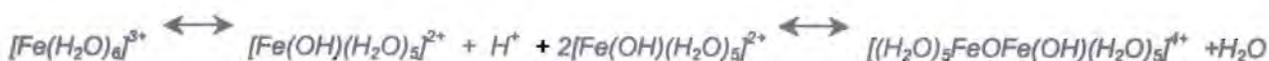
<http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreaget.html>

b) Efectos del pH. En la reacción de Fenton el pH óptimo está en valores ≤ 3 , para el tratamiento de compuestos aromáticos clorados, alifáticos y aguas industriales coloreadas (Sedalk y Arden, 1991; Kuo, 1992). La baja eficiencia a pH más altos es debida a la transición del hierro de un ión ferroso hidratado a una especie férrica coloidal, esta última forma de hierro descompone al peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, sin la formación de radicales hidroxilo.

La solución acuosa de Fe^{2+} en ausencia de iones complejos, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, se oxida en solución ácida (Cotton y Wilkinson, 1980):



Las soluciones ácidas de Fe^{2+} se oxidan más rápidamente con el incremento del pH. Esto es debido a que el Fe^{3+} está presente en forma de complejo hidroxilo (pH>1) (Cotton y Wilkinson, 1980):



Si el pH se incrementa a un valor > 3 se formarán más especies complejas de Fe(IV) en vez de formarse radicales hidroxilo (Bahm y Chambers, 1997).

c) **Efectos de la concentración de hierro.** En ausencia de hierro no hay evidencia de formación de radicales hidroxilo, un rango óptimo de dosis de Fe catalítico es característico del reactivo de Fenton, aunque el rango varía entre aguas residuales, tres factores tienen influencia en esta característica:

- Una relación constante de Fe (II): sustrato arriba del umbral mínimo, típicamente una parte de Fe por 10 ó 50 partes de sustrato, lo cual produce el producto final deseado.
- Un mínimo de concentración de 3-15 mg/l de Fe (II) lo que permite que la reacción proceda dentro de un razonable periodo de tiempo a pesar de la concentración de materia orgánica.
- Una alícuota adicional de Fe (II) que satura las propiedades quelantes del agua residual, por medio del secuestro de un Fe(II) disponible para catalizar la formación de radicales hidroxilo.

d) **Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno.** Debido a que los radicales hidroxilo, generados por el peróxido de hidrógeno, oxidan indiscriminadamente al sustrato como a los subproductos, es importante perfilar la reacción en el laboratorio para cada agua residual que va a ser tratada. En una aplicación típica la siguiente serie de reacciones puede ocurrir:



Cada reacción en esta serie disminuye la velocidad de reacción y puede ocurrir un aumento en intermediarios indeseables (quinonas), las cuales requieren peróxido de hidrógeno suficiente para que la reacción pueda llegar a un buen término. Esto es muy frecuente verlo en pretratamiento de aguas residuales con complejos orgánicos para la reducción de la toxicidad. Todo esto incrementa la dosis de peróxido de hidrógeno lo que reduce la DQO, con o sin reducción de la toxicidad.

Los rangos típicos de peróxido de hidrógeno son de una parte Fe por 5-25 partes de peróxido de hidrógeno, para reacciones que tienen un tiempo de reacción de 30 a 60 min. (niveles de 250 mg/l de sustrato), aguas residuales más complejas requieren tiempos de reacción más largos. Dosis que exceden de 10 a 20 g/l de H₂O₂ incrementan la temperatura.

Para la aplicación del proceso Fenton como pretratamiento, se requiere entre el 50 y 75% de peróxido de hidrógeno aplicado para la mineralización total (H₂O₂ estequiométrico).

e) **Efectos del tiempo de reacción.** El tiempo necesario para completar la reacción dependerá de las variables antes mencionadas, siendo las más importantes la dosis de hierro y la concentración de contaminante. Para concentraciones menores de 250 mg/l de sustrato el tiempo típico de reacción

será de 30 a 60 minutos. Para aguas residuales más complejas o concentradas, la reacción puede llevarse varias horas. Un factor importante es la adición de peróxido de hidrógeno. De acuerdo a este factor, teniendo los demás establecidos, se determinará el tiempo de reacción.

2.2.3 PRETRATAMIENTO FENTON

Como resultado de la degradación de los materiales complejos orgánicos en fragmentos ácidos orgánicos, el efluente proveniente del proceso Fenton, generalmente conviene más acoplarlo a un tratamiento convencional (floculación o biodegradación), en muchos casos es posible remover arriba del 80% de la DQO del agua residual a través de una combinación del reactivo de Fenton y una floculación o biotratamiento.

Actualmente el reactivo de Fenton se usa tanto en batch como continuo y procesos batch secuenciales. Una operación tipo batch puede consistir de módulos de almacenaje químicos y módulos de dosis, (para el H_2O_2 , el $FeSO_4$, ácido y sosa) un reactor y controles de pH y temperatura. Los materiales de construcción de los reactores son típicamente de acero inoxidable.

Referencia: (<http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreaget.html>)

2.3 OXIDACIÓN BIOLÓGICA: LODOS ACTIVADOS

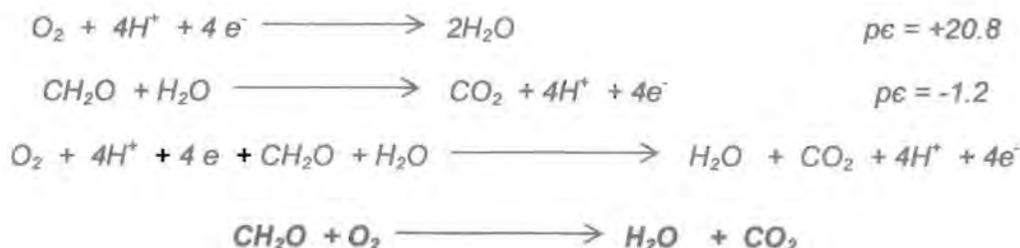
En la práctica de tratamiento de aguas residuales, es común clasificar los procesos como aerobios o anaerobios. Esta clasificación se hace de acuerdo a si se encuentra o no presente oxígeno disuelto en el agua. Las reacciones químicas que tienen lugar y los tipos de organismos que predominan en estos sistemas son distintas. Un examen más detallado de los procesos de tratamiento de aguas residuales y desechos revela que la línea divisoria entre medios aerobios y anaerobios no está bien definida. Decir que un proceso es aerobio equivaldría a establecer que las condiciones redox están controladas por la reacción:



Los microorganismos utilizan los electrones generados en estas reacciones de reducción para la oxidación de sus sustratos productores de energía, por ejemplo:



Si la reacción anterior se acopla con la reacción de aceptación de electrones de un sistema aerobio:



Los microorganismos se adaptan para utilizar las reacciones de recepción de electrones, estrictamente en orden de la cantidad de energía por mol de electrones consumidos que pueden derivar de ellas. Sin embargo la cantidad de energía disponible para un microorganismo es una función tanto de la reacción que generan los electrones (oxidación) como de la reacción de aceptación de electrones (reducción). Los organismos que oxidan la materia orgánica hasta CO_2 y agua (respiración) obtienen más energía por mol que los organismos que sólo absorben la materia orgánica, como en el caso de la fermentación (Veron y David, 1990).

En el proceso aerobio la remoción de los contaminantes se realiza a través de la oxidación biológica de la materia orgánica. Los objetivos del tratamiento biológico, son la coagulación y

eliminación de los sólidos coloidales no sedimentables y la estabilización de la materia orgánica. En el caso de las aguas residuales industriales, el principal objetivo, es la reducción de compuestos orgánicos e inorgánicos, y a menudo puede ser necesario un tratamiento previo debido a la potencial toxicidad y recalcitrancia de estos compuestos para los microorganismos.

2.3.1 DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS RECALCITRANTES

Un número importante de compuestos orgánicos (xenobióticos) presentes en las aguas residuales industriales, se biodegradarán si los microorganismos han adquirido las enzimas necesarias. Esto depende de dos factores principales:

- La estructura de los compuestos y la habilidad de las enzimas microbianas para aceptar estos compuestos como sustrato:
- La habilidad de los compuestos para inducir o reprimir las enzimas catabólicas necesarias en los microorganismos.

En general, muchos compuestos xenobióticos se diseñan para soportar ciertas reacciones biológicas, físicas y químicas para maximizar su efectividad. Por esta razón su biodegradación es con frecuencia difícil. Sin embargo, se puede maximizar la velocidad de biodegradación del contaminante favoreciendo el proceso mediante el control de las condiciones ambientales aplicando los esquemas de tratamiento adecuados (Autenreith *et al.*, 1995).

2.3.2 BIODEGRADACIÓN DE COLORANTES AZO POR LODOS ACTIVADOS

Las colorantes para ser útiles deben poseer un alto grado de estabilidad química y fotolítica. Esta estabilidad implica que la remoción de colorantes en efluentes es difícil. La estabilidad contra el ataque microbiano es también un aspecto requerido de colorantes azo (Pagga y Brown, 1986), Por lo que son menos receptivos a biodegradación (Banat *et al.*, 1996). Es así difícil creer que ellos, en general, den resultados positivos en las pruebas a corto plazo, para biodegradabilidad aerobia (Brown y Anliker, 1988). El paso inicial en la biodegradación del colorante azo, es el rompimiento reductivo del enlace azo, con lo que inicia la reducción del color y bajo condiciones aerobias, el rompimiento del enlace azo es seguido típicamente por hidroxilación del colorante, con lo que el anillo aromático se abre generando Intermediarios orgánicos (Zlssl y Lyberatos, 1996).

Los grupos azo son electrofóbicos, por lo que son menos susceptibles al catabolismo oxidativo, y muchos de estos colorantes persisten bajo condiciones aerobias (Knackmuss, 1996). Por lo que las actividades metabólicas anaerobias, o un proceso avanzado de oxidación, acopladas a las aerobias, son un prerrequisito para la completa biodegradación de contaminantes aromáticos recalcitrantes, que contienen sustituyentes electrofóbicos, tales como los enlaces azo.

La naturaleza recalcitrante de colorantes azo puede ser superada mediante el uso de co-cultivos anaerobios - aerobios (Field *et al.*, 1995); Aunque la desventaja que tiene el proceso anaerobio es el tiempo de retención que puede ser de meses (Brown y Laboureur, 1983b). Esta idea es apoyada por Clarke y Anliker, 1980, quien además afirma que se requiere también el pretratamiento físico o químico. Con la excepción posible de colorantes básicos, el proceso de tratamiento biológico (el lodo activado), en la mayoría de los casos, ha resultado insuficiente para la remoción de colorantes de las aguas residuales (Clarke y Anliker, 1980).

2.3.2.1 ADSORCIÓN DEL COLORANTE EN EL LODO

Debido a la alta afinidad de muchos colorantes en el lodo activado, este es adsorbido dentro del lodo durante el tratamiento del agua residual, con o sin degradación por los microorganismos, y son así removidos del efluente final tratado (Anliker, 1986). Aunque, de acuerdo a su composición química, algunos colorantes pueden pasar en el sistema de lodos activados sin ser afectados y causar problemas al medio ambiente. Muchas pruebas han indicado que los colorantes son generalmente adsorbidos de un 40 a un 80 % por la biomasa (Clarke y Anliker, 1980). Sin embargo, debido a su relativa baja afinidad al sustrato, la remoción de colorantes hidrolizados (colorantes reactivos) por adsorción en las plantas de lodos activados, es únicamente de 0 a 30%. (ETAD, 1991).

Las propiedades y la estructura química de colorantes así como su concentración en el agua residual influye en el grado de adsorción. La adsorción también depende del pH, salinidad y la concentración y naturaleza del contenido de compuestos orgánicos (Øllgaard *et al.*, 1998).

Shaul *et al.*, 1991, investigaron el comportamiento de colorantes solubles en agua, en el proceso de lodos activados. Ellos probaron un total de 18 colorantes y los dividieron de acuerdo con su comportamiento en la prueba (tabla 2-6). Para el grupo 1 concluyeron que el alto grado de

sulfonación acrecentó su solubilidad en el agua y limitó su habilidad de ser adsorbido por la biomasa. Aunque el grupo 2 eran colorantes altamente sulfonados, su gran tamaño molecular fue el responsable de su alto grado de adsorción.

TABLA 2-6. COMPORTAMIENTO DE 18 COLORANTES AZO, SOLUBLES EN AGUA, EN LODOS ACTIVADOS.		
Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
Colorantes que pasaron en el lodo activado sin adsorberse en el lodo	Colorantes que se adsorbieron en el lodo	Colorantes que mostraron evidencia de degradación
Negro ácido 1, Naranja ácido 10 Rojo ácido 1, Rojo ácido 14 Rojo ácido 18, Rojo ácido 337 Amarillo ácido 17, Amarillo ácido 23 Amarillo ácido 49, Amarillo ácido 151 Amarillo directo 4	Azul ácido 113 Rojo ácido 151 Violeta directo 9 Amarillo directo 28	Naranja ácido 7 Amarillo ácido 8 Rojo ácido 88
Ref.: Shaul et al. (1991).		

Pagga y Taeger, 1994, encontraron que la eliminación del color de colorantes ácidos y dispersos (naranja ácido 7, rojo ácido 88, naranja disperso 29 y amarillo disperso 5) depende de la dureza del agua. Una alta concentración de iones de calcio favorece la adsorción, como el proceso de floculación y de precipitación o una mejor sedimentación del lodo y menor turbiedad.

La adsorción de varias clases de colorantes se resume en la tabla 2-7. Se ha concluido que la adsorción es la ruta más importante de remoción de colorantes y sus metabolitos en el ambiente.

TABLA 2-7. COMPORTAMIENTO DE LAS VARIAS CLASES DE COLORANTES AZO EN LODOS ACTIVADOS.	
Tipo de colorante	Comportamiento típico
Ácido	La solubilidad alta conduce a la baja adsorción, que parece depender del grado de sulfonación
Básico	Típicamente altos grados de adsorción
Directo	Altos grados de adsorción, aparentemente relacionados con el número de grupos ácidos sulfónicos
Disperso	Adsorción en un rango entre alto y medio
Reactivo	Muy bajo grado de adsorción, aparentemente afectado por el grado de sulfonación o la neutralidad de hidrólisis.
Un alto grado de solubilidad y sulfonación reducen la adsorción en el lodo, mientras que una elevada masa molecular del colorante, una alta salinidad y un bajo pH favorecen la adsorción	
Øllgaard et. al. 1998.	

2.3.2.2 DEGRADACIÓN POR LODOS ACTIVADOS DE EFLUENTES PRETRATADOS

En general, los metabolitos, es decir, las aminas aromáticas generadas en efluentes coloreados pretratados, ya sea en procesos químicos o biológicos anaerobios, son generalmente susceptibles a la biodegradación aerobia (Brown y De Vito, 1993). Zerbinati *et al.*, 1997, encontraron que naftalenos sulfonados pueden experimentar degradación oxidativa bajo condiciones fisico-químicas similares a las ocurridas en un río. Sin embargo, otros estudios han mostrado que, por ejemplo, la benzidina está asociada con la fracción ácida húmica del suelo (Weber, 1991). Brown y Laboureur, 1983a, mostraron en pruebas de degradación aerobia, que cuatro aminas aromáticas: anilina, p-anisidina, p-fenitidina y o-toluidina son biodegradables y que tanto la o-anisidina como la 3,3'-diclorobenzidina son biodegradables de acuerdo con las pruebas de la OECD.

2.3.3 EL SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS

El proceso de lodos activados fue desarrollado en Inglaterra en 1914, por Arden y Lockett, se llamó así debido a que implica la formación de una masa activada de microorganismos capaces de estabilizar aeróbicamente un desecho. El principio básico del proceso consiste en poner en contacto una población mixta de microorganismos (en forma de conglomerado floculento), con las aguas residuales en una unidad aireada y agitada, conocida como reactor biológico o tanque de aireación. La materia en suspensión o coloidal, se elimina rápidamente de las aguas residuales por adsorción y aglomeración en los flóculos microbianos. Esta materia ya adsorbida y los nutrientes disueltos se descomponen posteriormente, de manera más lenta, por metabolismo microbiano.

El ambiente aireado en el reactor, se logra mediante el uso de aireación mecánica o inyección de aire por medio de sopladores; que además sirven para mantener el licor mezclado en un régimen de mezcla completa. Después de la aireación en un determinado tiempo, dependiendo de la concentración y del tipo de aguas residuales, así como del grado de tratamiento deseado, la mezcla de lodo activado y agua residual pasa a unidades de sedimentación. En el sedimentador los lodos activados son separados del agua residual tratada, y se recircula una porción del lodo activado para mantener la concentración deseada de microorganismos en el reactor biológico (para que actúe como inóculo de la masa microbiana), y otra porción del lodo se desecha.

Las características esenciales del proceso son: una etapa de aireación, una etapa de separación, un sistema de recirculación de lodos y una purga de los lodos excedentes (Fig. 2.3)

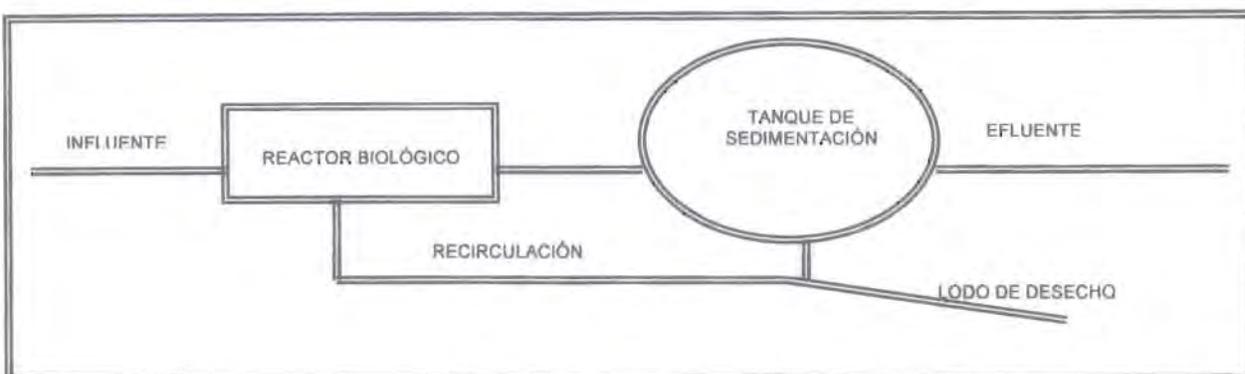


FIG. 2.3. DIAGRAMA DE FLUJO CON LAS CARACTERÍSTICAS ESENCIALES DE UN SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS

Ref: Metcalf y Eddy, 1996.

2.3.3.1 VARIABLES QUE AFECTAN AL PROCESO

Los parámetros de operación (tiempo de retención hidráulico, tiempo medio de retención celular, la relación alimento / microorganismos, entre otros), y las variables como el pH, requerimiento de oxígeno disuelto, de nutrientes, entre otros, constituyen el ambiente físico en el cual los microorganismos se desarrollan. Estos influyen de manera determinante en el proceso de crecimiento de los microorganismos. Así, para asegurar una eficiencia óptima en el tratamiento del agua residual, se debe proporcionar un ambiente apropiado en los procesos de tratamiento biológico.

a) **Tiempo medio de retención celular.** Es uno de los parámetros de operación más importantes. Se define como la masa de organismos en el reactor dividida por la masa de organismos removidos del sistema diariamente. Una simplificación para determinar con rapidez este parámetro es considerar únicamente los sólidos en los lodos presentes en el tanque de aireación y en la corriente de lodos de desechos; aceptando con ello que el efluente sale libre de sólidos, que en la mayoría de los casos es válido. En tal situación, el tiempo medio de retención celular, se obtiene por medio de la expresión:

$$\theta_c = \frac{V_r X}{Q_w X_w}$$

donde:

θ_c = tiempo medio de retención celular basado en el volumen del tanque de aireación (d)

V_r = volumen del reactor biológico.

X = concentración de sólidos suspendidos volátiles en el tanque de aireación (mg/l).

Q_w = flujo del lodo de desecho (m^3/d)

X_w = concentración de sólidos suspendidos volátiles en el lodo de desecho (mg/l).

b) Tiempo de retención hidráulico (θ). Es el tiempo promedio empleado por el líquido en la etapa de aireación y por lo tanto, es el tiempo de contacto entre los lodos y las aguas residuales. En un sistema continuo la fórmula para obtener el tiempo de retención es:

$$\theta = \frac{V_r}{Q}$$

donde

θ = tiempo de retención (hrs.)

V_r = volumen del reactor biológico o tanque de aireación (m^3)

Q = flujo del agua residual (m^3/ hr).

c) Relación alimento – microorganismos (F/M). Este parámetro relaciona la concentración de la materia orgánica, generalmente expresada como DBO_5 , en el agua residual; con la concentración de microorganismos en el tanque de aireación, expresada como sólidos suspendidos volátiles. La fórmula para calcularlo es la siguiente:

$$F/M = \frac{S_o Q_i}{V_r X}$$

donde:

F/M = Relación alimento – microorganismos (g DBO_5 /g SSV – d)

S_o = concentración de la DBO_5 , en el influente (m^3/d)

V_r = volumen del reactor biológico (m^3)

X = concentración de sólidos suspendidos volátiles en el tanque de aireación (g/ m^3).

Q_i = flujo del agua residual (m^3/ hr).

d) Efectos del pH. El pH del ambiente es un factor clave en el crecimiento de los microorganismos. La mayoría de las bacterias no pueden tolerar niveles de pH por arriba de 9.5 o por abajo de 4.0. Generalmente el pH óptimo para el crecimiento bacteriano varía entre 6.5 y 7.5 para la mayoría de los tratamientos biológicos aerobios, en los que las bacterias son la población predominante.

e) **Requerimiento de oxígeno.** El oxígeno libre disuelto es el reactivo esencial para los procesos aeróbicos, y cuando los organismos aeróbicos utilizan los nutrientes orgánicos, consumen al mismo tiempo el oxígeno disuelto. El crecimiento aeróbico se detiene cuando se agota el oxígeno, y sólo pueden continuar los procesos anaeróbicos. Las mediciones que se realizan al proceso de lodos activados son el oxígeno disuelto y la velocidad específica de consumo de oxígeno. En el primer parámetro se mide la concentración de oxígeno en el licor mezclado, la cual debe estar en valores de 2-5 mg/l de oxígeno, para proceso de lodos activado convencional. El segundo parámetro mide la forma en que va disminuyendo el oxígeno en el tiempo, en muestras en suspensión tal como el lodo activado y en condiciones adecuadas. Esta prueba es usada en laboratorio, en estudios en planta piloto, así como en plantas de tratamiento de agua a gran escala. Cuando la prueba se utiliza como una operación de rutina, frecuentemente indica cambios en las condiciones de operación. La disminución del oxígeno disuelto en la muestra se debe al consumo de oxígeno que hacen los microorganismos (Metcalf y Eddy 1996).

f) **Requerimientos de nutrientes.** La biomasa requiere nitrógeno y fósforo para realizar el catabolismo de la materia orgánica. Además de estos macronutrientes, se requieren otros nutrientes a nivel traza para asegurar una buena floculación, estos micronutrientes se muestran en la tabla 2-8. El nitrógeno utilizable por la biomasa debe estar preferentemente como amonio (NH_4^+) o como nitrato (NO_3^-) y el fósforo, en forma de ortofosfato soluble (o-PO_4). El "método práctico" para asegurar una calidad adecuada de nitrógeno y fósforo para la remoción de la DBO es proporcionar una relación máxima de nutrientes de 100:5:1 (DBO:N:P). Con una relación más alta se reduce la velocidad de remoción de la DBO y promueve el crecimiento de algas filamentosas (Eckenfelder y Mutsternan, 1995).

TABLA 2-8.
REQUERIMIENTO DE NUTRIENTES TRAZA PARA LA OXIDACIÓN BIOLÓGICA.

MICRONUTRIENTE	REQUERIMIENTO (mg/mg DBO)	MICRONUTRIENTE	REQUERIMIENTO (mg/mg DBO)
min	10×10^{-5}	Co	13×10^{-5}
Cu	15×10^{-5}	Ca	62×10^{-4}
Zn	16×10^{-5}	Na	5×10^{-5}
Mo	43×10^{-5}	K	45×10^{-4}
Se	14×10^{10}	Fe	12×10^{-3}
Mg	30×10^4		

Eckenfelder y Mutsternan, 1995

g) Aclimatación de microorganismos. El proceso de desarrollo de los lodos se puede acelerar mediante la siembra con una población microbiana, como los lodos procedentes de otro proceso; o para el caso de un agua residual industrial, un cultivo especial desarrollado en el laboratorio o en una planta piloto. Cuando se tratan aguas residuales industriales, particularmente para la remoción de compuestos orgánicos xenobióticos, es necesario aclimatar la biomasa al agua residual. Los microorganismos que forman el cultivo de lodos activados, generalmente son bacterias, hongos, protozoarios, rotíferos y algunas veces, nematodos. Estos organismos se pueden dividir en cuatro clases principales: formadores de flóculos, saprófitos, depredadores y organismos indeseables (Zurita, 1997).

La aclimatación de microorganismos a un compuesto orgánico es una fase muy importante del proceso de biodegradación, especialmente para los compuestos difíciles de degradar. Se han sugerido diferentes fenómenos que participan en esta fase (tabla 2-9). Su duración, cuando los cultivos mixtos son expuestos a compuestos químicos nuevos e inusuales, varía desde unas pocas horas a varias semanas o meses. La duración depende de la cantidad y la calidad del inóculo utilizado, así como de las condiciones bajo las cuales la aclimatación se realiza.

La aclimatación de la biomasa a la composición específica del agua residual, se considera completa cuando la tasa de consumo de oxígeno o la concentración del orgánico residual alcanza las condiciones de estado estable (Buitrón y Capdenille, 1995).

TABLA 2-9.
PRINCIPALES MECANISMOS QUE PUEDEN OCURRIR DURANTE LA ACLIMATACIÓN.

MECANISMO.	DESCRIPCIÓN.
<i>Enzimático</i>	<i>El organismo no posee la enzima inductiva al menos que el componente esté presente en el medio. Se produce un metabolismo fortuito cuando una enzima existente llega a tener una actividad catalítica adecuada hacia un sustrato nuevo.</i>
<i>Multiplicación de microorganismos especializados</i>	<i>La aclimatación es el período necesario para la multiplicación de una población pequeña inicialmente, de macroorganismos activos. En esta fase hay una selección de degradadores</i>
<i>Cambios genéticos</i>	<i>Los cambios genéticos o mutaciones se han asociado a ciertos casos de aclimatación. La aclimatación puede ser fenotipo o genotipo. En el primer caso la información genética en la célula permanece sin cambio; solamente el grado de expresión de genes se modifica. En el proceso genotipo se produce una modificación genética y los genes modificados son transmitidos a las células hijas.</i>
<i>Limitación de nutrientes inorgánicos</i>	<i>La ausencia de dióxido de carbono en el medio de cultivo puede ser responsable de la aclimatación debido a que este es usado por las células en la biosíntesis de moléculas complejas (purinas, pirimidinas, aminoácidos, est.). Otros nutrientes necesarios son el nitrógeno y las sales de fosfato.</i>
<i>Toxicidad</i>	<i>Durante la aclimatación los degradadores se acostumbran a las toxinas o inhibidores en su ambiente.</i>
<i>Buitrón y Capdenille, 1995.</i>	

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 PRUEBAS CON EL COLORANTE NARANJA ÁCIDO 24

3.1.1 SELECCIÓN DEL COLORANTE NA 24

En la presente tesis se trabajó con una empresa dedicada a la fabricación de colorantes ácidos de tipo azo que presenta problemas para decolorar su efluente, principalmente con los colorantes negro ácido No 1, amarillo ácido No 36 y naranja ácido No 24, por lo que el primer paso en la metodología experimental fue seleccionar un colorante entre estos tres. El colorante elegido fue el naranja ácido No. 24 (NA 24); por las siguientes razones:

- **Disponibilidad del colorante.** Es uno de los que más se producen en la empresa, por lo que se puede obtener el colorante en polvo para trabajar con la muestra sintética y por otra parte también fue posible obtener el agua residual del proceso de síntesis para trabajar con ella.
- **Color muy intenso a baja concentración.** Es muy persistente ya que tiene una absorbancia de ≈ 1 con 8 mg/l de colorante, en el efluente industrial, y por lo tanto es muy difícil decolorar (coeficiente de extinción alto).
- **Dificultad de degradación.** El uso de cloro y otros oxidantes no es efectivo para su remoción.



FOTO 3-1.
COLORANTE NARANJA ÁCIDO 24 EN POLVO

FOTO 3-2. COLORANTE NARANJA ÁCIDO 24 EN
MUESTRA SINTÉTICA, 1000 mg/l.

Las fotos 3-1 a y b muestran al colorante naranja ácido 24 en polvo, como se obtiene en el proceso de síntesis, y una muestra sintética de 1000 ppm del colorante.

3.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL COLORANTE NA 24

Los análisis realizados para la caracterización del colorante naranja ácido 24 fueron:

1. La obtención del espectro de absorción y la curva de calibración. Se usó la fórmula de Lamber- Beer. Se busco la región en la que existe linealidad en la relación absorbancia-[colorante].
2. La caracterización del efluente del proceso de producción del colorante NA 24, en concentración de colorante y DQO.
3. La concentración de colorante obtenida por la medida de la absorbancia, DQO, COT, N-NT, N- NH₃, y DBO a una muestra sintética de 1000 mg/l de colorante. Los métodos de análisis y las técnicas que se usaron para la obtención de estos parámetros se describen en la tabla 3-1.

3.1.2.1 OBTENCIÓN DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN

Se hicieron diluciones de 25, 50 y 100 mg/l de colorante, y con el espectrofotómetro Cintra 5 se hizo un barrido, en el espectro UV-VIS, a cada muestra para comprobar que se obtuviera un pico máximo en la misma longitud de onda. Debido a que el colorante tiene una absorbancia muy grande con poco colorante, no fue posible obtener, con las cantidades analizadas en el espectrofotómetro Cintra 5, una curva lineal, por lo que se realizó otra medición con 5 mg/l de colorante, con lo que también se obtuvo la misma un pico máximo en longitud de onda que las muestras anteriores. La curva de calibración se hizo en un espectrofotómetro Hach, que fue en el que se trabajo en toda la tesis.

3.1.2.2 OBTENCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

Se preparó una solución de 50 ppm de colorante; con esta solución se hicieron diluciones de 0.0, 0.8, 1.6, 2.0, 4.0, y 8.0 mg/l de colorante, lo que se relacionó con la absorbancia, para obtener una curva de calibración que relaciona la concentración de colorantes con la absorbancia (anexo 1).

Este análisis se realizó en un espectrofotómetro Hach (midiendo absorbancia a 420 nm, que fue en donde el colorante tuvo su pico máximo), ya que es con el que se trabajó en toda la experimentación

3.1.2.3 CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL COLORANTE NA 24

Se caracterizó al efluente del proceso de producción del colorante para conocer la concentración del colorante NA 24 y la DQO. Para la obtención de la concentración de color se hicieron diluciones del agua del efluente del proceso de producción con agua destilada, hasta obtener una absorbancia que estuvo dentro del rango de la curva de calibración (tabla 3-1). Se usó agua destilada como blanco.

TABLA 3-1. CONCENTRACIÓN DEL NARANJA ÁCIDO 24 EN EL AGUA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN.			
ABS (A 420 NM.)	DILUCIÓN (%)	[COLORANTE], mg/l	CONCENTRACIÓN FINAL, mg/l
3.754	100	—	—
3.645	50	—	—
3.558	25	—	—
3.169	10	—	—
3.068	5	—	—
2.806	2.5	—	—
1.689	1	12.342	1234
0.920	0.5	6.722	1344
0.166	0.1	1.213	1213
MEDIA =			1263.6

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA EL PROCESO ACOPLADO DE OXIDACIÓN QUÍMICA Y BIOLÓGICA

La metodología experimental que se siguió para la desarrollar el proceso acoplado se resume a continuación:

1. Se hicieron pruebas de tratabilidad con el reactivo de Fenton, para poder aplicarlo como pretratamiento. Se determinó
 - a).- Temperatura óptima,

b).- Concentraciones más adecuadas de hierro y peróxido de hidrógeno.

c).- Tiempo de reacción

Se eligió de una prueba como la más adecuada para su tratamiento final por lodos activados. Y se midió de concentración de colorante, obtenida por la medición de la absorbancia, DQO y COT.

2. Montaje y monitoreo del sistema de lodos activados con agua residual doméstica hasta obtener condiciones estables
3. Preparación y alimentación del agua pretratada por Fenton de dos formas:
 - a).- Agua pretratada por Fenton mezclada con agua residual doméstica, en partes iguales.
 - b).- Agua pretratada mediante el proceso Fenton al 100%, agregándole nutrientes.
4. Monitoreo del sistema acoplado. Se alimentó con agua pretratada en el proceso Fenton, al sistema de lodos activados, y se monitoreó el sistema acoplado (oxidación química y biológica), manteniéndose los mismos parámetros de operación, en ambos reactores.
5. Resumen de datos. [colorante], DQO, COT y toxicidad. Y análisis estadístico (ANOVA) con [colorante] y DQO, de entradas y salidas al proceso acoplado.

La medición de los parámetros se muestra en la tabla 3-2. La forma como se aplicó el proceso acoplado de oxidación química y biológica, se esquematiza en la figura 3.1

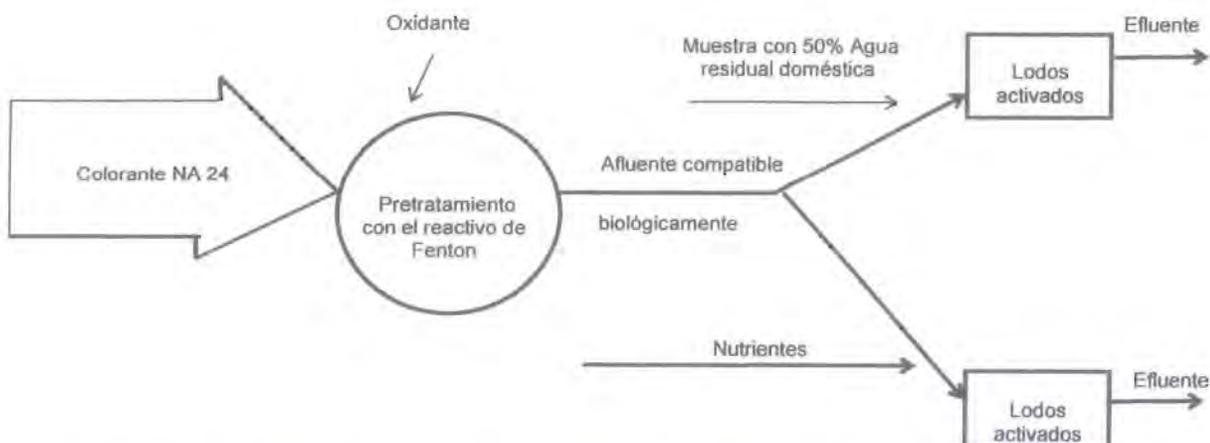


FIGURA 3.1. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO ACOPLADO DE OXIDACIÓN QUÍMICA Y BIOLÓGICA

3.3 MEDICIÓN DE PARÁMETROS

Los de parámetros medidos, la técnica y fundamento y los instrumentos usados para cada parámetro se resume en la tabla 3-2.

TABLA 3-2 TÉCNICAS DE ANÁLISIS E INSTRUMENTOS USADOS EN LA MEDICIÓN DE PARÁMETROS DEL PROCESO ACOPLADO		
PARÁMETRO	MÉTODO Y FUNDAMENTO	INSTRUMENTOS USADOS
ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL COLORANTE.	MUESTRAS CON \pm DILUCIONES (BARRIDO EN LA REGIÓN UV-VIS). LA FORMA COMO SE OBTUVO EL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL COLORANTE, SE DECRIBE EN EL APARTADO 3.1.1.	ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS, CINTRA 5.
CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE COLORANTE.	SE USÓ LA FORMULA DE BEER-LAMBER EN LA QUE SE RELACIONA LA CONCENTRACIÓN Y LA ABSORBANCIA (SE BUSCO LA REGION EN LA QUE EXISTE LINEALIDAD EN LA RELACIÓN ABSORBANCIA-COLORANTE). LA FORMA COMO SE OBTUVO LA CURVA DE CALIBRACIÓN, SE DECRIBE EN EL APARTADO 3.1.2.2.	ESPECTROFOTOMETRO HACH.
CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE.	MEDICIÓN DE LA ABSORBANCIA Y UTILIZACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN.	ESPECTROFOTOMETRO HACH.
N-TOTAL, N-ORGÁNICO Y N-NH ₃ .	PARA LA DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO TOTAL Y AMONIACAL SE UTILIZÓ EL MÉTODO KJELDAHL DE DIGESTIÓN Y DESTILACIÓN. NITRÓGENO ORGÁNICO = N. TOTAL - N. AMONIACAL	APARATO MICRO KJELDAHL
DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO .EN CINCO DÍAS, DBO ₅	MÉTODO DE INOCULACIÓN E INCUBACIÓN POR CINCO DÍAS Y MEDICIÓN DE OXÍGENO DISUELTO CON Y ELECTRODO DE MEMBRANA (MÉTODO DE WINCKLER)	INCUBADORA Y OXÍMETRO
TEMPERATURA.		TERMÓMETRO DE MERCURIO.
pH.	MÉTODO POTECIOMETRICO	POTENCIONETRO ORION SERIE 710A.
DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).	MÉTODO COLORÍMETRICO DE REFLUJO CERRADO	ESPECTROFOTOMETRO Y REACTOR HACH.
CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT).	MÉTODO DE COMBUSTIÓN POR OXIDACIÓN CATALITICA Y CALENTAMIENTO. SE MIDIO EL CARBONO TOTAL Y EL CARBONO INORGÁNICO. CARBONO ORGÁNICO = CARBONO TOTAL - CARBONO INORGÁNICO	ANALIZADOR DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL TOC-5050A SHIMADZU CON AUTOMUESTREADOR.
SÓLIDOS SUSPENDIDOS VOLÁTILES DEL LICOR MEZCLADO Y DEL LODO.	MÉTODO DE EVAPORACIÓN-CALCINACIÓN ESTABLECIDO EN MÉTODOS ESTÁNDAR.	ESTUFA Y MUFLA.
OXÍGENO DISUELTO EN EL LICOR MEZCLADO.	MÉTODO DE ELECTRODO DE MEMBRANA. TÉCNICA DE MÉTODOS ESTÁNDAR 4500-O G.	
VELOCIDAD DE CONSUMO DE OXÍGENO (VCO) Y VELOCIDAD ESPECIFICA DE CONSUMO DE OXÍGENO (VECO)	MEDICIÓN DEL OXÍGENO DISUELTO DEL LICOR MEZCLADO, CADA MEDIO MINUTO, EN DIEZ MINUTOS. SE SACÓ LA PENDIENTE (VCO), DE LA GRAFICA EN LA MEDICIÓN DEL O.D. EN DIEZ MINUTOS. LA PENDIENTE SE DIVIDIÓ POR LOS SSVLM PARA OBTENER LA VECO. SE UTILIZARON RECIPIENTES AISLADOS DEL AMBIENTE, CON CONTROL DE LA TEMPERATURA Y AGITACIÓN. TÉCNICA 2710 DE MÉTODOS ESTÁNDAR.	OXÍMETRO YSI MODELO 58-115V.
PRUEBAS DE TOXICIDAD.	SE MIDIO LA DISMINUCIÓN DEL 50% DE LA BACTERIA FLUORESCENTE PHOTOBACTERIUM PHOSPHOREUM	EQUIPO MICROTOX.

3.4 PRETRATAMIENTO POR MEDIO DEL PROCESO FENTON

Se trataron muestras sintéticas de 100 ml que contenían al colorante NA 24 y sulfato ferroso en concentraciones conocidas (pruebas en laboratorio) a un pH constante de tres en todas las pruebas; la agitación y el calentamiento se hizo en parrillas de calentamiento y agitación. Las pruebas que se hicieron de esta forma fueron la determinación de la temperatura óptima, la relación Fe^{2+} : sustrato, y pruebas exploratorias en un intervalo de concentraciones de H_2O_2 para encontrar la concentración final de H_2O_2 . La determinación de la concentración más adecuada de peróxido de hidrógeno y el tiempo de reacción se hicieron en recipientes de acero inoxidable de 4 litros con agitadores de vidrio, que se accionaron en un equipo para prueba de jarras en el que se adaptó una parrilla de calentamiento (foto 3-3).



FOTO 3-3. APLICACIÓN DEL PRETRATAMIENTO FENTON. EFLUENTE USADO EN LA ALIMENTACIÓN DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS. RECIPIENTES DE ACERO INOXIDABLE DE 4 LITROS DE CAPACIDAD, PARRILLA DE CALENTAMIENTO Y AGITADORES DE VIDRIO EN EQUIPO DE PRUEBA DE JARRAS

3.4.1 DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO FENTON

El primer paso para determinar las condiciones más adecuadas para oxidar al colorante naranja ácido 24 fue determinar las variables del proceso Fenton. De acuerdo con la bibliografía (capítulo 2 apartado 2.2.2.2), las variables son el pH, la temperatura, [Fe(II)]: [sustrato] y la concentración de H₂O₂, y el tiempo de reacción.

3.4.1.1 pH

El pH es un parámetro preestablecido por la bibliografía (capítulo 2, apartado 2.2.2.2b), ya que en la mayoría de ella se coincide que la velocidad de reacción es mayor a un pH ≤ 3, por lo que se decidió trabajar con un pH inicial constante de 3.

3.4.1.2 DETERMINACIÓN TEMPERATURA DE TRABAJO MÁS ADECUADA

Las temperaturas elegidas para estas pruebas fueron 40, 50, 60 70 y 80 °C; ya que de acuerdo con la bibliografía, la temperatura de trabajo del reactivo Fenton está entre 40 y 60 °C (Bahm y Chambers, 1997). Las condiciones de pH, concentración de colorante, concentración de Fe (II), concentración de peróxido de hidrógeno y tiempo de reacción, se mantuvieron constantes, y cercanos a los manejados en la bibliografía (2.2.2.2 a), en 3, 1240 mg/l, 150mg/l, 4150 mg/l, y dos horas respectivamente. Se monitoreó cada reacción con la medición de la concentración de colorante y DQO.

3.4.1.3 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MÁS ADECUADA DE Fe⁺²

Las concentraciones elegidas para estas pruebas fueron 20, 40, 80, 100, 150, y 200 mg/l de Fe (II) para concentraciones de 1000 mg/l de colorante (con tiempo de reacción de 30 min). Para concentraciones de 200 mg/l de colorante, se probó con 20, 60, y 100 mg/l de Fe (II) (con tiempo de reacción de 60 min). Las condiciones de pH, y concentración de peróxido de hidrógeno y temperatura fueron de 3, 4150 mg/l y 60 °C respectivamente. Se monitoreó las reacciones con la medición de la concentración de colorante y DQO.

3.4.1.4 PRUEBAS EXPLORATORIAS CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Se hicieron pruebas exploratorias, variando la concentración de peróxido de hidrógeno, para determinar su efecto en la variación de la concentración de colorante, con el fin de saber si existe un punto en donde decae la remoción de colorante. Las condiciones de pH y temperatura fueron de 3, y 60 ° respectivamente, con una relación $[Fe^{2+}]$: [colorante] de 1:10 peso/peso. Se monitoreó las reacciones con la medición de la concentración de colorante (absorbancia).

Se varió la concentración de peróxido de hidrógeno en un intervalo amplio de concentraciones, 0, 4150, 8300, 16600, 20750, 24900, y 29050, con 100, 150, 200, 1000 y mg/l de colorante, con un tiempo de reacción de 60 min., para saber como es el comportamiento de la reacción con concentraciones altas y bajas de colorante y peróxido de hidrógeno.

3.4.1.5 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN Y CONCENTRACIÓN FINAL DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

En estas pruebas se varió la concentración de peróxido de hidrógeno en 3462 mg/l, 4150 mg/l y 4875 y se dejó transcurrir la reacción hasta que se consumió todo el peróxido de hidrógeno, midiendo la DQO y concentración de colorante a tres muestras con las condiciones antes mencionadas. Las condiciones de pH, temperatura, $[Fe^{2+}]$: [colorante] fueron de 3, 60°C, 1:10 peso/peso (determinadas anteriormente).

Se seleccionó una muestra de las tres anteriores, por ser la más adecuada, se le hicieron dos repeticiones para determinar el carbono orgánico total y se hizo un resumen de las condiciones del influente y efluente de esta reacción.

3.4.2 PREPARACIÓN DE LOS REACTIVOS PARA EL PROCESO DE FENTON

3.4.2.1 MUESTRA SINTÉTICA DEL COLORANTE NARANJA ÁCIDO 24

- Se pesa 1 g de colorante naranja ácido 24
- Se calienta a 40 o 50 °C, 50 ml de agua destilada
- Se va agregando poco a poco el colorante al agua hasta obtener una muestra homogénea

- Se pasa a un matraz aforado de un litro y se llena hasta el aforo con agua destilada
- La muestra así obtenida tendrá 1000 mg/l de colorante

Para muestras con menos de 1000 mg/l se utiliza la muestra con 1000 mg/l, se hicieron diluciones con agua destilada y con la solución de sulfato ferroso para obtener la concentración de sulfato ferroso y colorante deseada. Para muestras con 1000 mg/l de colorante, se usó una muestra con 2000 mg/l usando el 50% de la muestra sintética de colorante y el resto de la solución de sulfato ferroso.

3.4.2.2 SOLUCIÓN DE SULFATO FERROSO

Se preparó una solución de 100 mg/l de Fe^{2+} , pesando 0.5 g de sulfato ferroso disuelto en 50 ml de agua destilada y posteriormente se aforó en un litro de agua.

3.4.2.3 SOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO

La solución de ácido usada fue 1 N, utilizándose ácido sulfúrico para ajustar el pH de la solución de colorante. Se pesó 46 g de ácido sulfúrico grado analítico y se aforó a un litro con agua destilada. Para las muestras de 4 litros se usó ácido sulfúrico 2 N.

3.4.2.4 CONCENTRACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Inicialmente se utilizó peróxido de hidrógeno grado analítico (al 30%). En las pruebas finales (pruebas con 4 litros de agua sintética), se usó peróxido de hidrógeno grado industrial (al 50%), que es más económico, con el fin de utilizar el peróxido de hidrógeno más económico en el agua que se alimentará al sistema de lodos activados. En la tabla 3-3 se muestra la densidad del H_2O_2 al 30% y al 50%. Con estos datos se calculó la concentración, en miligramos, que se agrega a un litro de agua (mg/l), de la siguiente forma:

H_2O_2 (% en peso)	30	50
DENSIDAD TOTAL (g/ml) (20 °C)	1.111	1.196

DENSIDAD DEL AGUA (20 °C) = 1.000

<http://www.degusa.co.nz/downloads/110-h2o2-product-info.pdf>

DENSIDAD DEL LA SOLUCIÓN AL X% DE H₂O₂ = %DE H₂O₂ * DENSIDAD DEL H₂O₂ + %DE H₂O * DENSIDAD DEL H₂O

$$\text{DENSIDAD DEL H}_2\text{O}_2 = \frac{\text{DENSIDAD DEL LA SOLUCIÓN AL X\% DE H}_2\text{O}_2 - \% \text{DE H}_2\text{O} * \text{DENSIDAD DEL H}_2\text{O}}{\% \text{DE H}_2\text{O}_2}$$

PARA LA SOLUCIÓN AL 30%:

$$\text{DENSIDAD DEL H}_2\text{O}_2 = \frac{1.111 - 1*(0.7)}{0.30} = 1.37 \text{ g/ml}$$

PARA LA SOLUCIÓN AL 50%:

$$\text{DENSIDAD DEL H}_2\text{O}_2 = \frac{1.196 - 1*(0.5)}{0.50} = 1.392 \text{ g/ml}$$

DENSIDAD DEL H₂O₂ (MEDIA) = 1.381 g/ml

La temperatura a la que se adicionó el peróxido de hidrógeno fue de 18 a 22 °C. El peróxido se mantuvo en refrigeración y se sacó 45 min antes de alcanzar la temperatura de trabajo. La adición de un ml de peróxido de hidrógeno al 30% en 100 ml de solución colorante, dio una concentración de 4145 ppm aproximadamente. Para las muestras de cuatro litros se adicionaron 24 ml de peróxido de hidrógeno al 50%.

3.4.2.5 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE CATALASA

El peróxido de hidrógeno tiene propiedades que pueden causar interferencia en procesos analíticos convencionales: es un agente oxidante. Esto puede afectar a: procesos con reacciones redox (titulación con yodo), productos u organismos biológicos (biomasa). En el análisis de la DQO puede interferir aumentando el valor de la misma. La mejor solución es remover el H₂O₂, a través de su descomposición o neutralización. Se han usado cuatro formas de remover el peróxido: con la enzima catalasa, elevando el pH y temperatura, neutralización química con bisulfito o sulfito y, descomposición con carbón activado.

Se usó catalasa para evitar interferencias en la medición de la DQO. La enzima catalasa es altamente selectiva para la remoción del H₂O₂, es mecanismo de remoción es la descomposición catalítica del H₂O₂ en oxígeno y agua. Dos formas de enzima catalasa están disponibles: hígado de bovino y de *Aspergillus niger*.

<http://www.fbilbo.edu.uy/~microbio/catalasa.html>.

Se usó la catalasa de hígado de bovino. La forma en que se preparó fue la siguiente:

- Se pesaron 0.5 g de catalasa y se oforó con una solución Buffer de 6.92 de pH a 25ml.
- Se tomó un ml de la solución preparada y se aforó con 100 ml de la misma solución buffer.

Se adicionaron 3 gotas a cada 10 ml de muestra para neutralizar el peróxido de hidrógeno, en la medición de la DQO. Para detectar si al final de la reacción de Fenton había peróxido de hidrógeno residual, se agregó tres gotas de catalasa y se observó si aparecían burbujas. La aparición de burbujas indica la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno.

3.5 MONTAJE DEL SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS CON AGUA DEL PROCESO FENTON

Una vez determinadas las condiciones óptimas para la aplicación del proceso Fenton, como pretratamiento químico, el agua sintética pretratada se alimentó al sistema de lodos activados.

La alimentación al sistema de lodos activados se hizo en dos formas:

- 1 El agua pretratada se mezcló con agua residual doméstica. La mezcla se hizo con agua pretratada y agua residual doméstica, en partes iguales. Al reactor que se alimentó con esta mezcla se le denominó reactor 1 (Figura 3.3).
- 2 Al agua pretratada se le agregaron nutrientes para que los microorganismos obtuvieran todos los elementos necesarios para que se desarrollen adecuadamente. A este reactor se le denominó reactor dos (Figura 3.3).

En el reactor uno del proceso de lodos activados se usó aproximadamente 0.75 litros al día de agua pretratada con el proceso Fenton (ya que se mezcló con 50% de agua residual doméstica) y en el reactor dos, aproximadamente 1.5 litros al día de agua pretratada con el proceso Fenton.

Ambos sistemas de lodos activados necesitaron, un reactor o tanque de aireación, un sedimentador, un tanque de almacenaje de agua residual (influyente), una bomba de aireación y una bomba de recirculación de lodos (Figura 3.3). La alimentación del agua pretratada se hizo por gravedad. La forma en que se montaron los dos reactores y el sistema de lodos activados se muestra en las fotos 3-4 a y b. Los reactores o tanques de aireación y los sedimentadores ya estaban diseñados (fotos 3-4 a y b), el volumen total de los reactores fue de 7 litros y los

sedimentadores secundarios de 3 litros. Sobre la base de estas dimensiones se obtuvieron los parámetros de operación, una vez que se conocieron las concentraciones de cada uno de los influentes y demás parámetros de operación.

La inoculación del lodo a los tanques de aireación se hizo con lodo de la purga de la planta de tratamiento de agua residual del IMTA considerada agua doméstica. Se agregó el lodo a los reactores al mismo tiempo que agua residual doméstica, hasta que se obtuvieron condiciones estables.

Una vez estabilizado el proceso se inició la adición del agua pretratada en el proceso de Fenton. La concentración de sólidos en el licor mezclado se controló por la medición de los sólidos suspendidos volátiles de licor mezclado.

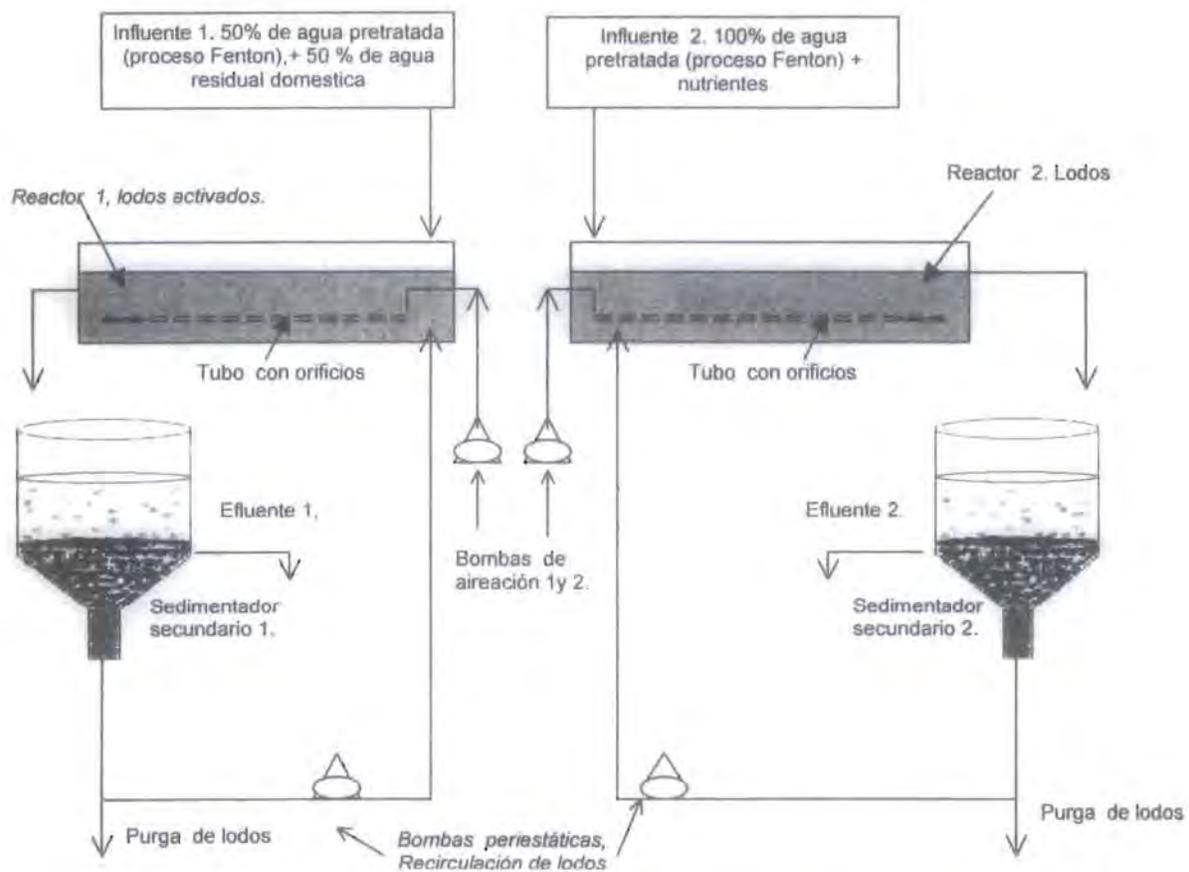


FIGURA 3-2. DIAGRAMA DEL SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LA APLICACIÓN DEL PROCESO DE LIDOS ACTIVADOS



FOTO 3-4.
SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS CON ALIMENTACIÓN DE AGUA PRETRATADA EN EL PROCESO FENTON.

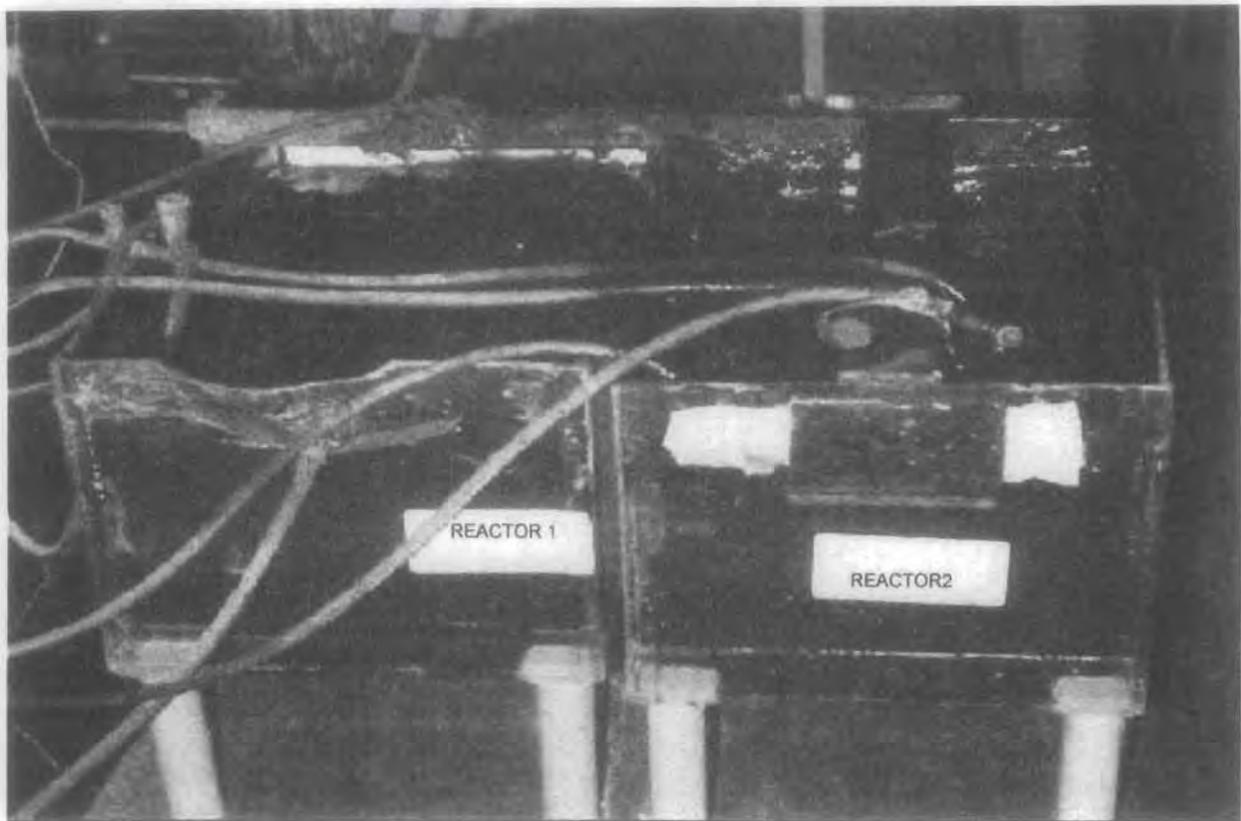


FOTO 3-5
 REACTORES DEL SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS
 REACTOR 1: AGUA DEL PRETRATAMIENTO FENTON MÁS AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA
 REACTOR 2: AGUA DEL PRETRATAMIENTO FENTON MÁS NUTRIENTES.

3.5.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN

La alimentación del agua pretratada previamente, en el proceso de Fenton, al sistema de lodos activados, se inició una vez que se estabilizó el proceso. En la etapa de estabilización del proceso se definieron los parámetros con los que operó el sistema (oxígeno disuelto, relación alimento / microorganismos, recirculación de lodos Q_R , alimentación Q). Se decidió trabajar con tiempos de retención hidráulica y celular largos, recomendados para aguas industriales, para que el tiempo de contacto entre los microorganismos y el sustrato fuera más largo.

El agua sintética pretratada en el proceso Fenton, (1000 mg/l del colorante naranja ácido 24) se alimentó al sistema de lodos activados una vez que este mantuvo condiciones estables, con agua residual doméstica, (Valores de salida de: DQO = 25 y SSVLM \approx 2400, Q (influyente) = 1 ml/ min. ó 1.44 l/d, Q_r (recirculación de lodos) = 0.75 ml/ min. ó 1.08 l/d,). Los valores de Q y Q_r se planearon para aumentar el tiempo de contacto entre los microorganismos y el sustrato, con lo que se da

tiempo para que los microorganismos se adapten al agua y degraden el sustrato, ya que el agua pretratada en el proceso de Fenton, contiene ≈ 12 mg/l de colorante NA 24 y sus metabolitos, que pueden ser difícil de degradar para los microorganismos.

3.5.2 VARIABLES DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS

3.5.2.1 OXÍGENO DISUELTO Y VELOCIDAD DE CONSUMO DE OXÍGENO

Los valores de oxígeno disuelto en el licor mezclado se sugiere estén entre 2 y 6 mg/l (Metcalf y Eddy, 1996). Se optó por usar tubos con orificios grandes lo que dio una buena distribución de oxígeno y potencia para mantener los lodos en suspensión, finalmente, se logró una alimentación de aire con la concentración de oxígeno disuelto entre 5 y 6 mg/l.

La variación de la velocidad específica de consumo, por cambio de alimentación de agua residual doméstica a agua coloreada pretratada, indica la adaptación o no de los microorganismos a la nueva alimentación.

La técnica usada en la medición del oxígeno disuelto en el licor mezclado, tanto para mantener los valores deseables de oxígeno, como en el monitoreo del proceso acoplado está resumida en la tabla 3-2. Por otro lado la medición de la velocidad de consumo de oxígeno se realizó antes de la alimentación de agua pretratada y en la etapa del monitoreo del proceso acoplado y la forma como se realizó también está resumida en la tabla 3-2.

3.5.2.2 CONTROL DE LA RECIRCULACIÓN DE LODOS

La misión de la recirculación del lodo es mantener una concentración suficiente de lodo en el tanque de aireación. Las estrategias de control se basan en mantener un determinado nivel de sólidos suspendidos volátiles del licor mezclado (SSVLM), dentro del tanque de aireación o una determinada altura de la capa de lodos en los decantadores finales. Para mantener la recirculación deseada de lodos, se midieron los SSVLM.

3.5.2.3 pH

El pH del influente del reactor uno fue el obtenido al mezclar el agua pretratada con agua residual doméstica, que fue de aproximadamente 3, y en el reactor dos con el pH obtenido en el agua del proceso Fenton, que fue de 2.7 aproximadamente. Inicialmente se operó con estos pH; sin embargo, el reactor dos no logró mantener un pH aceptable en el licor mezclado (pH en el licor mezclado de 4 a 9). Por lo que se mantuvo un pH de 4 en la alimentación de ambos reactores, lo que dio un pH en el licor mezclado de aproximadamente 7.5 y 8.5 en el reactor uno y dos respectivamente (ver capítulo 4 apartado 4.3.3.5).

3.5.2.4 ADICIÓN NUTRIENTES (REACTOR DOS)

Se montaron dos reactores de lodos activados, uno de ellos se alimentó con 100% de agua pretratada proveniente del proceso Fenton, por lo que se agregaron nutrientes para que los microorganismos se desarrollaran en condiciones favorables.

Sabiendo que el colorante naranja ácido 24 es un compuesto diazo que tiene un peso molecular de 448.4, debe contener 56 g de nitrógeno por cada 448.4 g de colorante, por lo que se decidió no agregar nitrógeno. También como el agua pretratada procede del proceso Fenton, en el que se agrega hierro, también se eliminó éste. Las concentraciones de los nutrientes agregados se muestran en la tabla 3-4. Estas cantidades se disolvían en 10 litros de agua, de acuerdo a datos proporcionados por pruebas hechas con lodos activados para tratar aguas con tóxicos (tomados de Eckenfelder, 1995).

Compuesto.	Cantidad, (g)
Sulfato de manganeso	0.286
Sulfato de Zinc	0.656
Cloruro de calcio	16.00
Fosfato ácido de sodio	0.362
Sulfato de cobre	0.548
Fosfato ácido de potasio	52.18
Sulfato de magnesio	28.32
<small>Eckenfelder, 1995</small>	

Se adicionaban 500 ml a reactores de 100 litros. Como los reactores que se van a usar son de 7 litros y las cantidades manejadas de algunos nutrientes son muy bajas, se decidió agregar la misma cantidad de nutrientes a 2 litros de agua y agregar en forma proporcional la cantidad de solución al agua procedente del proceso de Fenton. Se agregó 1 ml por cada litro de agua pretratada en el proceso Fenton.

3.6 ANÁLISIS DEL PROCESO ACOPLADO Y METODOLOGÍA ESTADÍSTICA

Una vez que se obtuvieron los resultados del proceso acoplado se realizó un análisis de la remoción de DQO, [colorante], COT y toxicidad a las condiciones iniciales y finales y su cantidad removida. Además se realizó un análisis estadístico de los datos obtenidos en el proceso acoplado.

El análisis estadístico se realizó, con los valores de los datos obtenidos de color y DQO en los influentes y efluentes del pretratamiento Fenton y de los dos sistemas de lodos activados (entradas y salidas) de la siguiente forma:

- En el pretratamiento por Fenton se realizó una comparación influente- influente con el fin de saber si se obtuvieron diferencias estadísticas significativas en la remoción de color y DQO.
- En el proceso de lodos activados e hicieron comparaciones con las entradas y salidas de los dos reactores de lodos activados: influente-efluente, efluente-efluente e influente-influente, con el fin de saber si se obtuvo diferencias estadística significativas en la remoción de color y DQO en cada reactor y entre reactores.
- Se hizo una comparación influente proceso Fenton–efluente lodos activados 1 y 2 (sistema acoplado)

Los datos de color y DQO se procesaron en excel de Windows, con la herramienta análisis de datos, que realizó un análisis de varianza de un factor (tabla ANOVA). De esta manera fue posible saber si existió alguna diferencia estadística en la alimentación y o en la salida de ambos procesos acoplados.

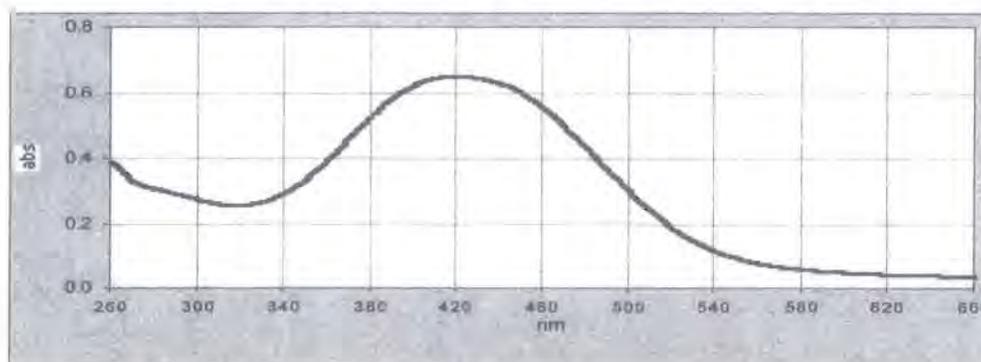
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL COLORANTE NARANJA ÁCIDO 24

Se tomaron varias muestras sintéticas del colorante naranja ácido 24 para obtener el pico de absorción máxima del colorante. También se midió la DQO, COT y la concentración de colorante se realizó con la medición de la absorbancia a 420 nm.

El espectro de absorción que se hizo para obtener el pico máximo en que absorbe el colorante se muestra en la gráfica 4.1. Todas las muestras analizadas mostraron un pico máximo en los 420 nm.

GRÁFICA 4.1.
ESPECTRO DE ABSORCIÓN, EN LA REGIÓN UV-VIS, DEL COLORANTE NARANJA ÁCIDO 24 (NA 24)



Los resultados de los análisis que se hicieron para determinar la concentración y DQO del colorante naranja ácido 24 en el efluente del proceso de síntesis y a muestras sintéticas, se resumen en la tabla 4-1. El carbono orgánico total COT, nitrógeno total, nitrógeno orgánico, y nitrógeno de nitritos se realizó sólo a la muestra sintética con 1000 mg/l de colorante, puesto que fue la pretratada y elegida para alimentar al sistema de lodos activados. Sólo se determinó la DQO y concentración de colorantes al agua del proceso de producción (síntesis) del colorante.

En la caracterización del agua del proceso de producción del colorante, se obtuvo un valor promedio de 1249 mg/l de colorante y de 1387 mg/l de DQO (tabla 4-1).

TABLA 4-1. PARÁMETROS MEDIDOS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE DEL PROCESO DE SÍNTESIS DEL COLORANTE NA 24 Y DE MUESTRAS SINTÉTICAS (VALORES PROMEDIO)								
Tipo de muestra	[colorante], mg/l	DQO, mg/l	COT, mg/l	DBO ₅ , mg/l	DBO/DQO (BIODEGRADABILIDAD)	N-NH ₃ , mg/l	N-orgánico, mg/l	N-total, mg/l
Muestra sintética	≈1000	≈ 1080	≈ 492	≈ 5*	0.00463	≈ 0.3	≈ 107.2	≈ 107.8
Agua del proceso del proceso de síntesis del colorante	≈1249	≈ 1387	---	---	---	---	---	---

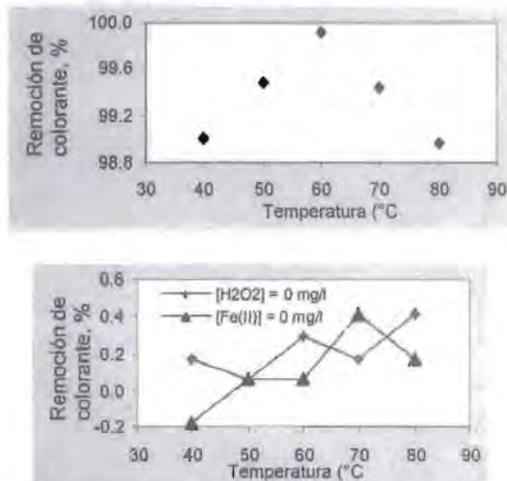
Por otro lado, la DQO promedio del agua sintética con 1000 mg/l de colorante NA 24, fue de valores 1080 mg/l y de 492 mg/l de COT (tabla 4-1), mientras que el valor de la DBO₅ fue de 5 mg/l, lo que indica que los microorganismos usados en el inóculo para determinar la DBO no fueron capaces de usar al colorante como sustrato en las condiciones de la prueba. El nitrógeno total mostró valores cercanos y menores a los calculados para la molécula del NA 24, con 1000 mg/l.

4.2 PRUEBAS PRELIMINARES PARA EL PRETRATAMIENTO FENTON

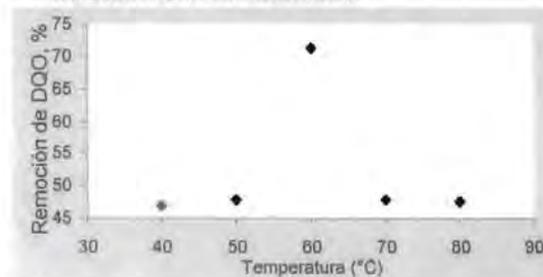
4.2.1 TEMPERATURA ÓPTIMA EN LA REMOCIÓN DE LA DQO Y EL COLORANTE

Se probaron cinco temperaturas, 40, 50, 60, 70 y 80 °C, de las cuales la mejor fue la de 60° C, ya que la remoción de color y DQO fue más eficiente, como se muestra en las gráficas 4.2 y 4.3. La disminución en la eficiencia a temperatura mayor a 60 °C se atribuye a la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno.

GRÁFICA 4.2. REMOCIÓN DE COLORANTE POR FENTON A DIFERENTES TEMPERATURAS



GRÁFICA 4.3. REMOCIÓN DE DQO POR FENTON A DIFERENTES TEMPERATURAS



La concentración de Fe^{2+} y del colorante fue de 150 mg/l y 1240 mg/l, de peróxido de hidrógeno de 4150 mg/l. El pH se inició en tres, el volumen de solución colorante fue de 100 ml y el tiempo de reacción de dos horas. Las concentraciones de los reactivos y el pH se eligieron cercanos a los manejados en la bibliografía (2.2.2.2). El pH varió muy poco mostrando una tendencia a bajar a aproximadamente 2.7. Debido a un exceso de Fe^{2+} , todas las muestras precipitaron. Se realizaron pruebas con las mismas temperaturas a pero sin agregar peróxido y en otras sin agregar hierro, en todas ellas no hubo disminución de color y DQO.

Debido a un exceso de hierro todas las muestras precipitaron por lo que la medición de la absorbancia para obtener la concentración de colorante se hizo a la parte líquida de la muestra y la DQO se hizo de la mezcla del precipitado y la solución. Esto explica que la diferencia en remoción en color es insignificante (mucho del colorante quedó en la parte precipitada de la muestra) y sin embargo, si existe diferencias significativa en la remoción de la DQO, que se hizo con toda la muestra (la parte líquida y la precipitada).

4.2.2 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE Fe^{2+}

Se probaron seis concentraciones de Fe^{2+} : 20, 40, 80, 100, 150 y 200. De las cuales sólo se midió la concentración de colorante con respecto al tiempo a las cuatro primeras ya que las demás muestras precipitaron. Los resultados se muestran en la tabla 4-2, y en la gráfica 4-4.

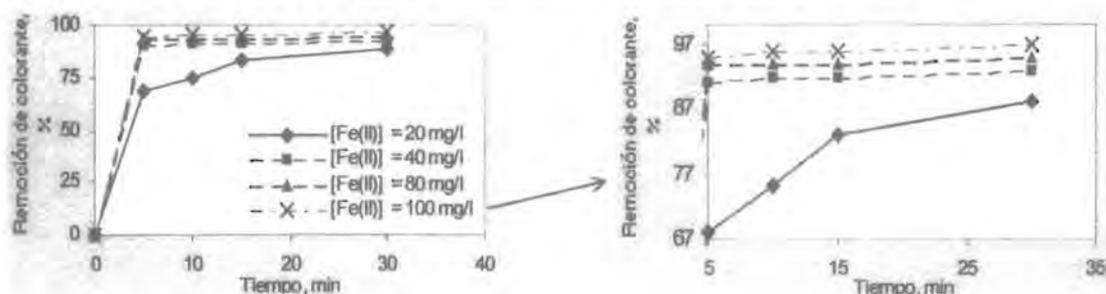
Tiempo min	Fe^{2+} = 20 mg/l		Fe^{2+} = 40 mg/l		Fe^{2+} = 80 mg/l		Fe^{2+} = 100 mg/l	
	[colorante]* mg/l	Remoción de colorante, %	[Colorante]* mg/l	Remoción de colorante, %	[colorante]* mg/l	Remoción de colorante, %	[colorante]* mg/l	Remoción de colorante, %
0	1090	0	1090	0	1090	0	1090	0
5	385	606	106	91	77	94	68	95
10	298	414	103	92	65	94	57	96
15	149	302	96	92	63	94	49	96
30	142	289	85	93	55	95	35	97

*La medición de la concentración de colorante se realizó midiendo la absorbancia a 420 nm. No se descarta la formación subproductos coloreados, sin embargo, dado el comportamiento de la absorbancia, que siempre disminuyó, esta posible formación no afectó la confiabilidad de la medición durante el experimento, por lo que es posible reportar la concentración de color en las tablas y gráficas es por lo menos la mayor cantidad posible de colorante encontrado (puede ser menor). La medición de las absorbancias medid y su conversión a concentración de colorante se reporta en el anexo 1.

La concentración máxima de Fe^{2+} que se puede agregar a 1000 mg/l de colorante es 100 mg/l, para que no precipite. Aunque la diferencia en el porcentaje de remoción de colorante es pequeña, en las pruebas con 40, 80 y 100 mg/l de Fe^{2+} (gráfica 4.4), es importante la cantidad de colorante residual (tabla 4-2), ya que este será difícil de eliminar en el proceso de lodos activados.

Es deseable trabajar con una dosis que dé la menor cantidad de color en el efluente (existe una diferencia de 20 mg/l entre la dosis de 80 y 100 mg/l de Fe (II) y de 30 mg/l entre la dosis de 80 y 100 mg/l de Fe (II), que sí es significativa), por lo que la mejor dosis en estas pruebas fue la de 100 mg/l de Fe(II).

GRÁFICA 4.4. REMOCIÓN DE CORANTE CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE Fe(II), POR FENTON



Se determinó la DQO a las pruebas con 20 y 100 mg/l de Fe^{2+} de los experimentos anteriores, los resultados se muestran en la tabla 4-3. En la prueba con $[Fe^{2+}] = 20$ mg/l, se nota una DQO constante después de los cinco minutos de reacción, en el caso de $[Fe^{2+}] = 100$ mg/l la DQO va disminuyendo conforme transcurre el tiempo, por lo que la eficiencia de remoción de DQO va aumentando. También se probó el efecto de la variación de la concentración de Fe^{2+} sobre la concentración del colorante, con 200 mg/l de colorante. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4-4.

TABLA 4-3. EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe^{2+} EN LA DQO DEL COLORANTE NA 24				
[colorante] = 1000 mg/l, $[H_2O_2]$ = 4150 mg/l, pH inicial = 3, Temperatura = 60 °C, Vol. = 100 ml				
Tiempo min	[Fe (II)] = 20 mg/l		[Fe (II)] = 100 mg/l	
	DQO, mg/l	Remoción de DQO, %	DQO, mg/l	Remoción de DQO, %
0	1072	0.0	1072	0.0
5	555	48.2	394	63.2
30	546	53.7	298	69.6

Los valores obtenidos en las pruebas con 60 y 100 mg/l de Fe^{2+} , son muy parecidos a los obtenidos en la prueba con 20 mg/l de Fe^{2+} (tabla 4-4), lo que puede deberse a la turbidez que presentaron las muestras después de agregar el peróxido de hidrógeno (aunque no hubo precipitación). Solo la muestra de 20 mg/l de Fe^{2+} no mostró turbidez. Con los resultados obtenidos en las pruebas de la tabla 4-4 y 4-2, en donde si la concentración de Fe^{2+} excede de 100 mg/l para 1000 mg/l de colorante o de 20 mg/l para 200 mg/l de colorante, la muestra precipita o presenta turbidez, se puede asumir que se presenta una relación colorante: Fe^{2+} de 1000:100 o de 200:20, esto es de 1:10.

Tiempo min	20 mg/l de Fe^{2+}		60 mg/l de Fe^{2+}		100 mg/l de Fe^{2+}	
	[colorante] mg/l	Remoción de colorante, %	[colorante] mg/l	Remoción de colorante, %	[colorante] mg/l	Remoción de colorante, %
0	208	0	208	0	208	0
5	10.6	94.6	9.6	94.4	11.95	94.2
10	10.1	94.9	9.7	94.9	10.93	94.7
30	10	94.9	9.9	95	10.89	94.76

4.2.3 PRUEBAS EXPLORATORIAS CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

En estas pruebas se asumió que existía una relación de 1:10 de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{colorante}]$, de acuerdo a los datos obtenidos en las pruebas anteriores. En la tabla 4-5 se muestran los resultados en pruebas donde se varió la cantidad de peróxido de hidrógeno con concentraciones aproximadas de 100, 150, 200 y 1000 mg/l de colorante. En la prueba con 100 mg/l de colorante, después de 8300 ppm de H_2O_2 , aumentan la concentración de colorante. Este aumento puede deberse a que la concentración de colorante ya es tan pequeña, o ya no hay, que se empieza la transformación en una dirección del Fe^{2+} a óxidos de hierro, lo que da una coloración amarilla a la muestra. Esto interfiere en la medición del colorante; ya que la muestra se mide en los 420 nm que es un valor en donde se mide las muestras con coloración amarilla.

De acuerdo con los resultados obtenidos (tabla 4-5), al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno aumenta la cantidad de remoción de colorante. Por otra parte, en todos los casos existió un exceso de peróxido de hidrógeno (al agregar 3 gotas de catalasa a una muestra de 5 ml se formó espuma). Se usaron estas cantidades de peróxido de hidrógeno ya que se buscó aumentar

la cantidad de peróxido de hidrógeno hasta encontrar con cuanto decrece la eficiencia en la remoción de colorante, lo que no ocurrió. Debido a que el proceso que sigue del pretratamiento Fenton es la oxidación biológica por lodos activados, este exceso puede ser tóxico para los microorganismos responsables de la degradación.

TABLA 4-5.
EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL H₂O₂ SOBRE CONCENTRACIÓN DE COLORANTE RESIDUAL
Tiempo de reacción = 1 h, Relación [Fe²⁺]: [colorante] = 1:10, pH inicial = 3,
Temperatura = 60 °C, Volumen de muestra = 100 ml

volumen de H ₂ O ₂ (ml al 30%)	[H ₂ O ₂] mg/l	1000 mg/l de colorante	200 mg/l de colorante	150 mg/l de colorante	100 mg/l de Colorante
0	0	997	194	154	106
1	4145	28	3.9	3.01	1.5
2	8300	17.5	3.1	2	0.85
4	16580	16.2	2.1	1.69	1.55
5	20725	16.4	—	—	—
6	24870	14.3	—	—	—
7	29015	13.3	—	—	—

La eliminación del peróxido de hidrógeno se puede hacer de dos formas:

1. **Agregando catalasa.** Sin embargo, existen dos inconvenientes: La catalasa precipita la solución con la que se trabaja, debido a que esta se preparó con una solución tampón de 6.92, la que es responsable de la precipitación del agua pretratada (Bahm y Chambers, 1997) y si hay un exceso muy grande de H₂O₂, al agregar catalasa se forma mucha espuma por lo que al proceso se le tendría que agregar una operación de eliminación de espuma.
2. **Aumentando el tiempo de reacción.** Al aumentar el tiempo de reacción, se transforma todo el H₂O₂ en oxígeno y agua. Por lo que se puede eliminar el peróxido del agua pretratada y no es necesario que se agregue catalasa u otro agente que descomponga al peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua. Ya que es deseable que el agua pretratada no precipite o no se propicie la formación de espuma, se decidió aumentar el tiempo de reacción.

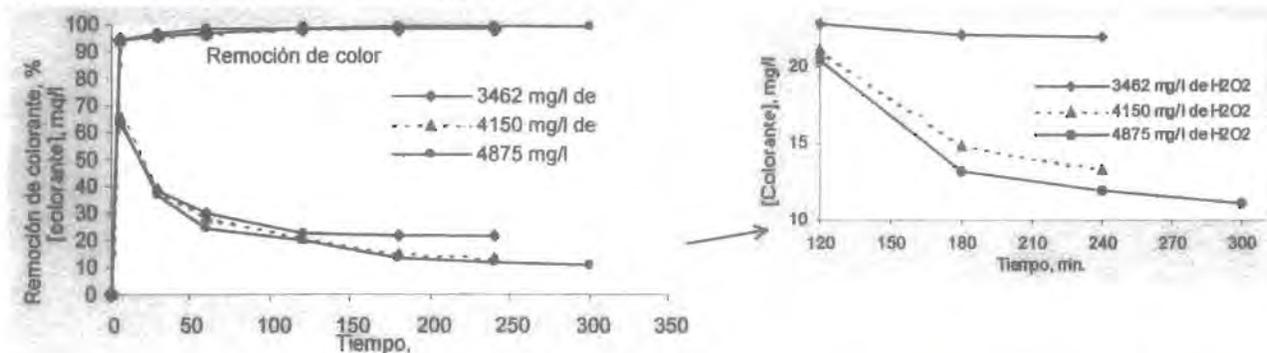
4.2.4 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN Y DE LA CONCENTRACIÓN MÁS ADECUADA DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Para determinar la concentración final de peróxido de hidrógeno y el tiempo de reacción, se hicieron pruebas con muestras de 4 litros, ya que para la alimentación de los reactores biológicos de lodos activados se necesitó 2.25 litros de agua al día.

TABLA 4.6.
EFFECTO DE LA VARIACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE
COLORANTE Y SOBRE EL TIEMPO DE REACCIÓN
 [Fe²⁺] = 1000 mg/l, [NA 24] = 1000 mg/l, pH inicial = 3, Temperatura = 60 °C, Vol. de muestra = 4 litros

Tiempo min.	3452 mg/l de H ₂ O ₂		4145 mg/l de H ₂ O ₂		4833 mg/l H ₂ O ₂	
	[colorante] mg/l	Remoción de Colorante, %	[colorante] mg/l	Remoción de Colorante, %	[colorante] mg/l	Remoción de Colorante, %
0	1089.540	0	1089.540	0	1089.540	0
5	63.713	94	66.058	94	64.886	94
30	38.718	96	39.231	96	36.885	97
60	30.215	97	28.602	97	24.571	98
120	22.738	98	21.126	98	20.319	98
180	22.005	98	14.822	99	13.209	99
240	21.859	98	13.282	99	11.890	99
300	—	—	—	—	11.083	99

GRÁFICA 4.5 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LA REMOCIÓN Y CONCENTRACIÓN DE COLORANTE EN EL PRETRATAMIENTO POR FENTON



En estas pruebas se tomó como punto de referencia la muestra con 4145 mg/l de H₂O₂. Se varió la concentración de peróxido de hidrógeno en concentraciones de 3452, 4145 y 4833 mg/l. Se dejó que las reacciones transcurrieran hasta que se consumiera totalmente el H₂O₂, usando catalasa para saber si todavía se formaban burbujas que indican la presencia de peróxido de hidrogeno. Los resultados en cuanto a la variación de la concentración de colorante y DQO se muestran en las tablas 4-6 y 4-7 respectivamente.

Para la muestra con 3462 mg/l de H₂O₂, la variación de concentración de colorante es casi nula en la última hora de reacción. En cuanto a la DQO, no hay indicios de que haya remoción de la misma en la última hora de reacción. Mientras que para la concentración de 4145 se observó la disminución de la DQO y la concentración de colorante en cuatro horas de reacción. En la muestra con 4875 mg/l H₂O₂, hay remoción de colorante, pero la DQO se remueve más lentamente en cinco horas de reacción.

TABLA 4-7. EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO SOBRE LA DQO Y EL TIEMPO DE REACCIÓN						
Relación $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{colorante}] = 1:10$, pH inicial = 3, Temperatura = 60 °C, [colorante] = 1000 mg/l, Vol. de muestra = 4 l						
Tiempo	3452 mg/l de H_2O_2		4145 mg/l de H_2O_2		4833 mg/l de H_2O_2	
	DQO mg/l	Remoción de DQO, %	DQO mg/l	Remoción de DQO, %	DQO mg/l	Remoción de DQO, %
0	1051	0.0	1051	0.0	1051	0.0
5	620	41.0	523	50.2	478	54.5
60	427	59.4	292	72.2	252	76.0
120	376	64.2	242	76.9	222	78.9
240	379	63.9	224	78.7	196	81.4
300		198	81.2

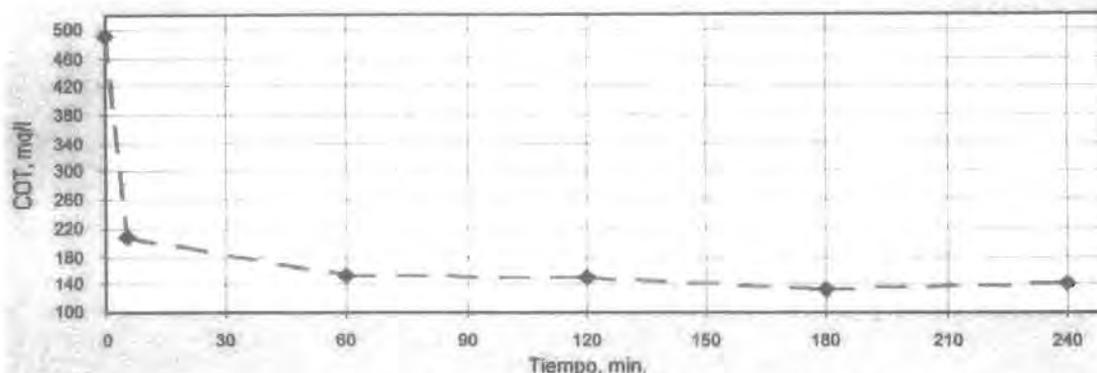
La dosis de 4150 mg/l H_2O_2 se seleccionó para alimentar al sistema de lodos activados por varias razones:

- La DQO de esta reacción es muy parecida a la del agua residual doméstica con la que se planea alimentar a uno de los reactores de lodos activados.
- El tiempo de reacción es menor que el de la muestra con 4875 mg/l H_2O_2 , que aunque es más eficiente en la remoción de color y DQO el tiempo de reacción es más largo (5 hrs.) y la diferencia en eficiencia no es muy grande.
- En el caso de las muestras con 3462 mg/l de H_2O_2 y 4150 mg/l de H_2O_2 no hubo indicios de que existiera peróxido de hidrógeno al final de la reacción (no hubo aparición de burbujas en la muestra al agregar catalasa), no así con la muestra de 4875 mg/l de H_2O_2 , que mostró la aparición de burbujas apenas perceptibles, al agregar tres gotas de catalasa, a las cinco horas de reacción.

4.2.5 CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT), DE LA MUESTRA PRETRATADA ELEGIDA PARA ALIMENTAR AL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS

Se determinó el carbono orgánico total (COT) a la muestra elegida para alimentar al sistema de lodos activados. Los resultados se muestran en la gráfica 4.6. En la última hora de reacción no hay evidencia de remoción del COT. La remoción fue mayor de 72%. Se realizaron dos corridas, la determinación se hizo con muestras por duplicado, por lo que se sacó el valor medio de ambas corridas y muestras.

GRÁFICA 4.6. VARIACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL (VALORES MEDIOS) EN CUATRO HORAS DE REACCIÓN. CONDICIONES ELEGIDAS PARA EL INFLUENTE DEL SISTEMA DE LODOSA ACTIVADOS



Relación $[Fe^{2+}]$: $[Colorante]$ = 1:10, pH inicial = 3, Temperatura = 60 °C. $[Colorante]$ = 1000 mg/l, Vol. de muestra = 4 l, $[H_2O_2]$ = 4145 mg/l

4.2.6 CONDICIONES INICIALES Y FINALES DEL AGUA PRETRATADA POR FENTON

Las condiciones iniciales y finales, valores medios, para el pretratamiento por Fenton, se resumen en la tabla 4-8. El volumen del agua pretratada fue de 16 litros a la semana. Se produjeron dos lotes de cuatro litros, dos veces a la semana (se mezclaron lotes para alimentar con las mismas condiciones a ambos reactores). Las condiciones finales de DQO y $[colorante]$, en la producción de agua pretratada para la alimentación al proceso de lodos activados, variaron de las encontradas en las pruebas de jarras; la concentración media encontrada después de un mes de alimentación de agua pretratada fue de 200 mg/l y 12 mg/l respectivamente.

EL COT promedio en el influente fue de 492 mg/l y de 135 mg/l en el efluente. La toxicidad antes del pretratamiento fue de 34.8 que de acuerdo a la clasificación de toxicidad el colorante con 1000 mg/l de colorante es sumamente tóxico, sin embargo, en el efluente no se detectó toxicidad (prueba MICROTOX), lo que indica la eliminación de la misma en el pretratamiento

TABLA 4-8. CONDICIONES INICIALES Y FINALES, VALORES MEDIOS, DEL PROCESO FENTON

	$[colorante]$, mg/l	$[Fe^{2+}]$, mg/l	$[H_2O_2]$, mg/l	pH	Tiempo de Reacción, h.	DQO, mg/l	COT, mg/l	Temperatura, °C	Toxicidad, UT*
Inicial	≈1000	≈100	≈4150	≈ 3	0	≈ 1080	≈ 492	60	34.8
Final	≈12	≈100	No detectado	≈2.8	4	≈ 200	≈ 135	60	No detectada

*Toxicidad con equipo MICROTOX y valores UT: UT>4, muy tóxico; UT de 2 a 4, tóxico; UT de 1.33 a 1.99, moderadamente tóxico y UT<1.33, levemente tóxico (NOM-NMX-AA-112-1995-SCFI)

4.3 MONITOREO DEL SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS

4.3.1 PARÁMETROS DE OPERACIÓN

Los parámetros de operación se resumen en la tabla 4-9. Para la obtención de estos valores se estabilizó el sistema de lodos activados con agua residual doméstica; una vez estabilizado el proceso, se aplicaron a la alimentación del agua pretratada en el proceso Fenton.

TABLA 4-9. PARÁMETROS DE OPERACIÓN PARA EL SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS.		
PARÁMETRO	VALORES DE OPERACIÓN	VALORES RECOMENDADOS, METCALF Y EDDY, 1996
TIEMPO DE RETENCIÓN CELULAR (θ_c), DÍAS	7	5 A 15 PROCESO CONVENCIONAL 20 A 30 AIREACIÓN PROLONGADA
F/M. DIA-1	0.01	0.05 A 0.15 PROCESO CONVENCIONAL 0.2 A 0.4 AIREACIÓN PROLONGADA
SSLM. MG/L SSVLM. MG/L SSV LODO. MG/L	4500 2370 7280	1500 A 3000 PROCESO CONVENCIONAL 3000 A 6000 AIREACIÓN PROLONGADA _____ _____
TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICO (θ_h), H.	112	4 A 8 PROCESO CONVENCIONAL 18 A 36 AIREACIÓN PROLONGADA
Q (L/D) QR (L/D) Q/QR V REACTOR (L)	=1.5 =1.0 1.5 7	_____ _____ _____ _____

La relación alimento microorganismos se obtuvo con los valores de DBO_5 del agua residual, que fue en promedio de 160 mg/l. Aunque la relación obtenida fue muy baja se decidió no modificarla ya que el sistema de lodos activados se mantuvo trabajando aproximadamente dos semanas con este valor y la DQO en el efluente se mantuvo constante en un valor de 15 mg/l. El tiempo de retención hidráulico y celular se mantuvieron largos, ya que es lo recomendado para aguas residuales industriales. Por lo que se necesitaron 4.666 días (112 horas), para tratar 7 litros de agua (volumen del reactor).

4.3.2 CONDICIONES DE ALIMENTACIÓN DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS

Las condiciones de alimentación (influentes) en ambos reactores del sistema de lodos activados, se muestran en la tabla 4-10. La concentración de colorante y de hierro para el reactor uno fue la mitad de la del reactor dos ya que en este el agua pretratada se diluyó con 50% de agua residual doméstica. La concentración de peróxido de hidrógeno no fue detectada, el pH del reactor uno fue

de 3.1 en promedio y del reactor dos de 2.7 (valor con que se obtuvo el efluente del pretratamiento Fenton).

TABLA 4-10.
CONDICIONES DE ALIMENTACIÓN DE LOS REACTORES UNO Y DOS DEL SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS.
VALORES MEDIOS.

	[NA 24], mg/l	[Fe ²⁺] mg/l	[H ₂ O ₂] mg/l	pH	Nutrientes.	DQO mg/l	COT mg/l	Toxicidad, UT
Reactor 1	≈6	≈50	Sin indicios	≈ 3.1	No	≈ 230	≈ 113	No detectada
Reactor 2	≈12	≈100	Sin indicios	≈2.8	Sí	≈ 200	≈ 135	No detectada



FOTO 4-1.

INFLUENTES DEL PROCESO ACOPLADO DE OXIDACIÓN QUÍMICA Y BIOLÓGICA

La DQO y fue un poco mayor en la alimentación del reactor uno ya que el agua residual doméstica usada para mezclarla con el agua pretratada es un poco mayor a la del agua pretratada. Sin embargo, el COT fue menor en el reactor uno que en el dos. Esto puede ser debido a que el agua residual doméstica contiene compuestos no orgánicos que pueden aumentar la DQO (El hierro no aumentó significativamente la DQO en el pretratamiento), lo que da un mayor COT en el agua pretratada sin agua residual doméstica (alimentación del reactor dos).

La toxicidad en ambos influentes no fue detectada. La foto 4-1 muestra a los influentes del proceso Fenton y del proceso de lodos activados. La concentración de colorante fue de 12 y 6 en el reactor uno y dos respectivamente).

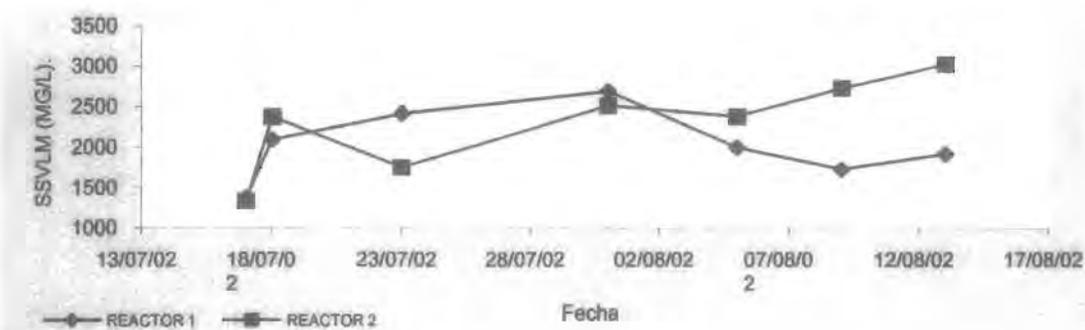
4.3.3 MONITOREO DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN Y VARIABLES DEL PROCESO

4.3.3.1 SÓLIDOS SUSPENDIDOS VOLÁTILES DEL LICOR MEZCLADO (SSVLM)

El reactor uno mostró en la primera semana un valor buen de Sólidos Suspendidos Volátiles del Licor Mezclado, SSVLM (valores mayores de 2000 mg/l), por lo que se inició la alimentación de agua del proceso Fenton una semana antes que al reactor dos, ya que hasta entonces se alcanzó el valor deseado de SSVLM en el reactor dos.

Los SSVLM del reactor dos aumentaron más que en el reactor uno (gráfica 4.7), al transcurrir los días, esto debido a que el lodo recirculado de este reactor se compactó, con lo que se obtuvo un a mayor cantidad de SSV en el lodo recirculado con lo que aumentaron los SSVLM. El reactor 1 mantuvo valores más constantes.

GRÁFICA 4.7. SÓLIDOS SUSPENDIDOS VOLÁTILES DEL LICOR MEZCLADO (SSVLM), ALIMENTACIÓN CON AGUA PRETRATADA POR FENTON

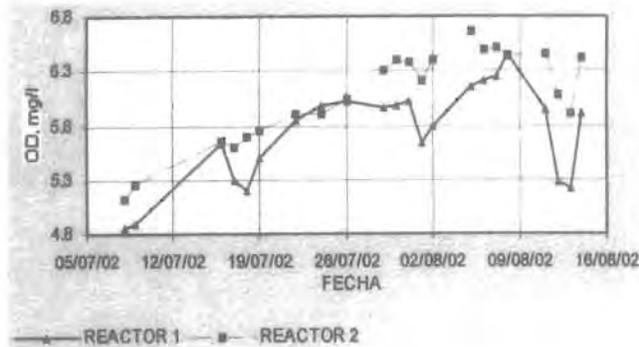


En ambos reactores se mantuvo un nivel aceptable de SSVLM (cerca o mayores a 2000 mg/l) a lo largo de un mes, tiempo en que se mantuvo operando el proceso acoplado. El valor medio de los Sólidos Suspendidos Totales (SST) y los SSVLM fue de 4102 y 2034 mg/l en el reactor uno y de 4623 y 2303 mg/l, en el reactor dos respectivamente.

4.3.3.2 RESULTADOS DE LA MEDICIÓN DEL OXÍGENO DISUELTO Y VELOCIDAD ESPECÍFICA DE CONSUMO DE OXÍGENO

Los valores de OD obtenidos en el licor mezclado de ambos reactores variaron de más de 4.5 a aproximadamente 6.5 mg/l de O_2 (gráfica 4.8), manteniendo valores estables en un mes de alimentación de agua del pretratamiento Fenton.

GRÁFICA 4.8 OXÍGENO DISUELTUO. EN EL LICOR MEZCLADO, PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 1 Y 2



GRÁFICA 4.9 CONSUMO DE OXÍGENO. EN EL LICOR MEZCLADO, EN DÍEZ MINUTOS. PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 1 Y 2

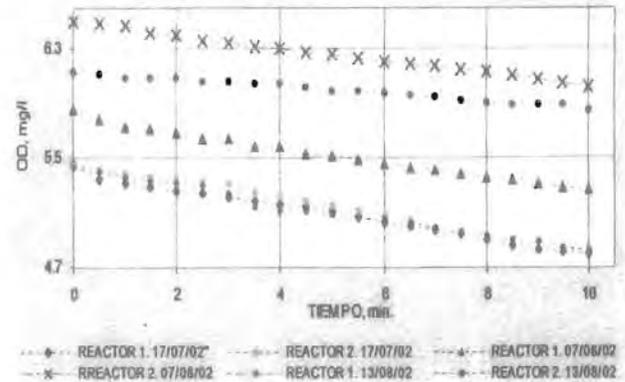


TABLA 4-11. VELOCIDAD ESPECIFICA DE CONSUMO DE OXÍGENO EN LOS DOS REACTORES DE LODOS ACTIVADOS

FECHA	REACTOR	VELOCIDAD DE CONSUMO DE OXÍGENO, (mg/l)/min.	VELOCIDAD ESPECIFICA DE CONSUMO DE OXIGENO (mg/g)/h
17/07/02	1	0.0611	2.53
	2	0.0655	2.70
07/08/02	1	0.055	1.64
	2	0.0474	1.19
13/08/02	1	0.0611	1.90
	2	0.0278	0.55

El consumo de oxígeno medido en diez minutos (medido para obtener la tasa específica de consumo de oxígeno), mantuvo siempre una pendiente, que indicó que existía consumo de oxígeno en ambos reactores (gráfica 4.9).

Sin embargo, la velocidad específica de oxígeno (tabla 4-12), calculada antes de la alimentación del agua pretratada por Fenton (17/17/02), da valores más altos en ambos reactores, que en las fechas posteriores a la adición de agua pretratada (07/08/02), lo que indica que efectivamente, hubo un cambio en las condiciones de alimentación. De los dos reactores, sólo el reactor 1 elevó la velocidad específica de oxígeno después de tres semanas de alimentación con agua pretratada.

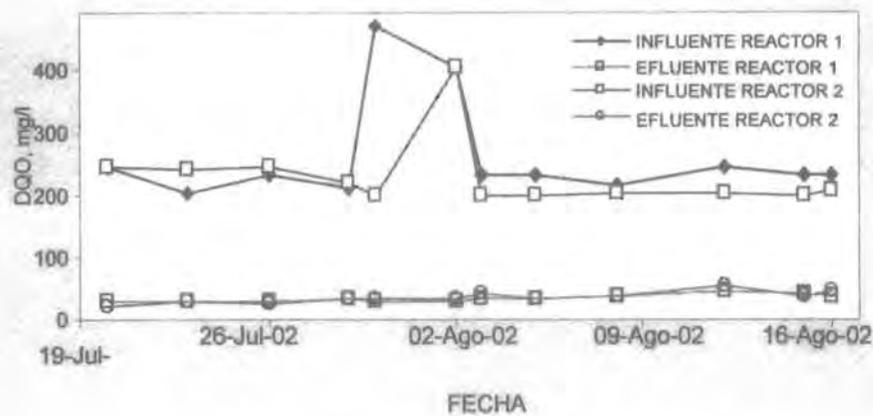
4.3.3.3 RESULTADOS EN LA MEDICIÓN DE LA DQO

La gráfica 4.10 muestra la DQO obtenida en el influente y efluente de los dos sistemas de lodos activados. Se mantuvo una DQO cercana a 200 mg/l en el influente del reactor dos, y fue un poco

más elevada en el reactor uno (de aproximadamente 230 mg/l), ya que la el de agua residual tuvo una DQO arriba de 230 mg/l (grafica 4.11), lo que aumento la DQO el del influente del reactor uno.

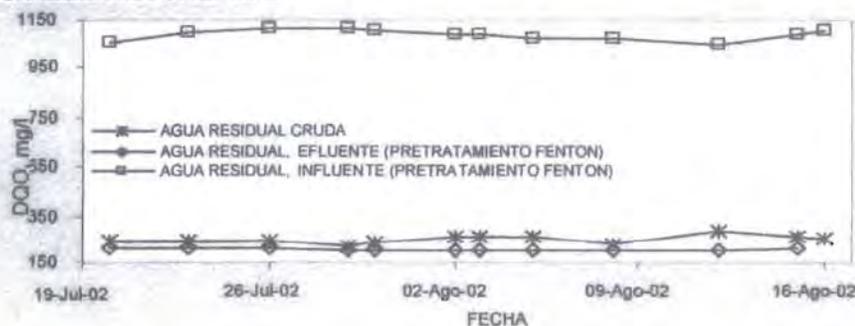
Se alimentó con una DQO cercana a los 400 mg/l los días 31 de julio y 2 de agosto de 2002 para el reactor uno, esto se hizo agregando azúcar. En el reactor dos sólo se agregó azúcar el 2 de agosto. Sin embargo, se decidió no agregar más azúcar para no alterar la DQO original del agua del proceso de Fenton que siempre estuvo cercana a 200 mg/l, al igual que el agua residual que se agregó al reactor 1.

GRÁFICA 4.10. DQO DE INFLUENTES Y EFLUENTES DEL SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS



Los valores de DQO obtenidos en el efluente de los sedimentadores secundarios de ambos proceso de lodos activados permanecieron bajos, a pesar de las variaciones en la alimentación de ambos procesos de lodos activados. Se puede ver una reducción de la DQO en ambos procesos.

GRÁFICA 4.11. DQO DEL INFLUYENTE Y EFLUYENTE DEL PRETRATAMIENTO FENTON Y EN EL AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA.



La gráfica 4.11 muestra los valores de DQO obtenidos en el agua residual doméstica (que se alimento al 50% al reactor 1) y del influente y efluente del pretratamiento Fenton durante la etapa de alimentación al sistema de lodos activados. Como se observa, el agua residual doméstica mantuvo valores un poco más elevados que el agua pretratada en el proceso Fenton, por lo que la mezcla, al 50% de agua residual doméstica y pretratada (influyente 2) fue más elevada que la alimentada al reactor 2 que consistió sólo de agua pretratada y nutrientes (gráfica 4.10).

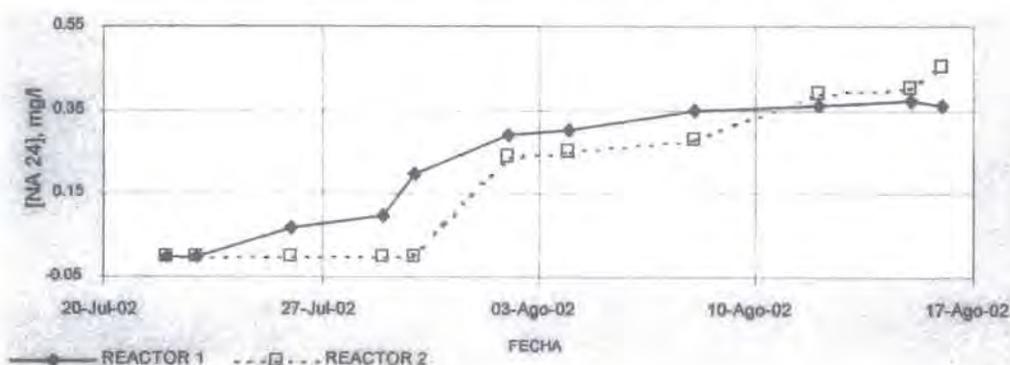
4.3.3.4 COLORANTE EN EL EFLUENTE DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS

Mientras que los valores del influente en el reactor dos se mantuvieron en promedio de 12 mg/l colorante, el reactor uno tuvo valores de 6 en promedio. Ambos efluentes mostraron valores inferiores a 0.5 mg/l de colorante después de ser tratados.

La gráfica 4.12 muestra la concentración de colorante en el efluente de ambos reactores. La tendencia de los valores del efluente del reactor dos (agua pretratada más nutrientes), es aumentar más rápido que el efluente del reactor uno, esto puede deberse a que la concentración de colorante en el reactor 2 es el doble que en el reactor uno.

No se analizó el lodo para verificar si el colorante se adsorbió en la biomasa, en ambos reactores, o si hubo una degradación en estos. A pH bajo y salinidad alta se pueden tener buena adsorción del colorante en el lodo, y ambos parámetros se mantuvieron en esas condiciones, ya que la alimentación del agua se hizo a pH bajo y la salinidad se pudo dar con la presencia del sulfato ferroso agregado en el proceso Fenton. La degradación del colorante residual adsorbido en el lodo (aproximadamente 6 y 12 mg/l en los reactores 1 y 2), pudo ocurrir en los sedimentadores secundarios, si se presentaron condiciones anóxicas en ellos.

GRÁFICA 4.12. CONCENTRACIÓN DE COLORANTE EN EL EFLUENTE DEL SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS



El lodo de ambos reactores no mostró coloración alguna a pesar de que el agua pretratada presentaba todavía una coloración intensa (foto 4.1). Los SSVLM del reactor dos (agua 100% del pretratamiento Fenton), se elevaron más que en el reactor uno, a pesar de que en el reactor dos se inicio la alimentación de agua del pretratamiento Fenton una semana después que en el reactor dos, lo que se debió a que los lodos de recirculación de este reactor se compactaron y mantuvieron valores altos (más de 20000 mg/l). Además la tasa específica de consumo de oxígeno mostró una tendencia a estabilizarse en el proceso de lodos activados uno, no así en el sistema de lodos activados dos, que además de SSVLM elevados, la pendiente del consumo de oxígeno en diez minutos (tasa de consumo de oxígeno) fue cada vez menor en el reactor dos. Esto puede indicar que hubo una adsorción de colorante y metabolitos sin o con poca degradación de ellos por los microorganismos (reactor dos).

4.3.3.5 RESULTADO DEL MONITOREO DEL pH

En la tabla 4-13 se muestran los resultados obtenidos al medir el pH. Al iniciar la alimentación en el reactor 1 con agua del proceso Fenton, no se modificó el pH. El pH obtenido en el reactor uno (mezcla de agua residual doméstica y agua del pretratamiento Fenton en partes iguales), fue de 3 en promedio. No hubo un cambio significativo en el pH del licor mezclado, que mantuvo un pH cercano a 6.5 en diez días de alimentación.

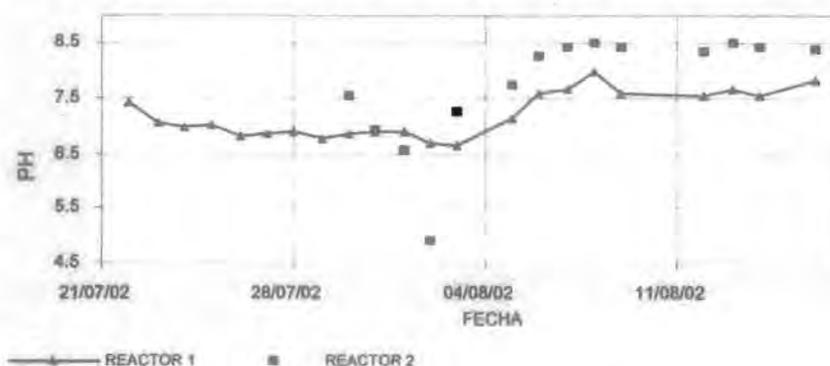
Fecha	pH.			
	Reactor 1		Reactor 2	
	influyente	Licor mezclado	influyente	Licor mezclado
30-Jul-02	-	6.85	2.68	7.56
31-Jul-02	3.26	6.94	2.68	6.94
01-Ago-02	-	6.88	-	6.58
02-Ago-02	3.26	6.67	2.74	4.89
03-Ago-02	6.28	6.64	6.38	6.64
08-Ago-02	6.28	7.99	6.38	8.91
09-Ago-02	4.25	7.59	4.27	8.43
12-Ago-02	4.06	7.56	4.26	8.35
16-Ago-02	4.32	7.84	4.35	8.4

Debido a que la degradación del colorante generó fragmentos de ácidos orgánicos, probablemente los microorganismos, al degradar a estos fragmentos en varios días, logran que el pH en el licor mezclado no sea afectado por el pH de la alimentación.

Sin embargo, al alimentar el agua al reactor dos, con un pH menor de tres (aproximadamente 2.7), los microorganismos no lograron mantener un pH aceptable en el licor mezclado.

Por otra parte, al iniciar la alimentación con agua del proceso de Fenton al reactor 2, el pH en el licor mezclado bajó de 7.56 a 4.89 en 3 días (la alimentación del reactor dos se inició siete días después que en el reactor uno). Por lo que se procedió a aumentar el pH en la alimentación de este reactor. Inicialmente el pH se aumentó a aproximadamente 6 en la alimentación, con lo que el valor de pH en el licor mezclado aumentó hasta un valor de 8.9 en seis días. Como en el licor mezclado del reactor dos, el pH aumentó (en ningún momento bajó ni se mantuvo constante), se decidió bajar el pH en la alimentación a 4. El valor final en el que se mantuvo el pH en el licor mezclado estuvo entre 8.35 y 8.4. pH

GRÁFICA 4.13 pH EN EL LICOR MEZCLADO, SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS



El pH de la alimentación del reactor 1 también se aumentó para que los dos reactores se mantuvieran con condiciones iguales. Cuando la alimentación del reactor uno se aumentó a un pH de seis, el pH en el licor mezclado también aumentó, aunque los valores obtenidos en el licor mezclado se mantuvieron más constantes que las del reactor dos, y nunca se obtuvo un valor mayor de 7.99. Como se disminuyó el pH en la alimentación del reactor dos, a este reactor también se le modificó el pH a un valor de 4. A este pH se obtuvieron valores más constantes y se mantuvo, finalmente en aproximadamente 7.5. La gráfica 4.13 muestra el comportamiento del pH en el licor mezclado de los dos reactores.

4.4 CONDICIONES INICIALES Y FINALES DE DQO, [COLORANTE] Y COT DEL PROCESO ACOPLADO, Y REMOCIÓN

La remoción de colorante fue de 98.8% en el pretratamiento por Fenton y casi del 100%, en ambos procesos acoplados (tabla 4-14). La remoción de DQO en el pretratamiento Fenton, fue de, 80.18 %, en el proceso biológico de 84.47 % y 83.96 %, en los procesos 1 y 2 respectivamente y ambos procesos acoplados se obtuvo remoción final de DQO de 96.7% y 96.82 % respectivamente. Con respecto a la remoción del carbono orgánico total, la remoción en el proceso Fenton fue de 72% y en el proceso biológico de 77% en ambos reactores de lodos activados. La remoción total de COT en el proceso acoplado de ambos reactores fue de 93 %.

La toxicidad sólo fue detectada en el influente del pretratamiento por Fenton, dio valores de 34.8 UT. En el efluente del pretratamiento Fenton y en los influentes del proceso de lodos activados no fue detectada. Esto indica eliminación de toxicidad en la etapa de pretratamiento por Fenton. La DQO, COT y concentración de colorante media en el influente y efluente de proceso Fenton y de lodos activados se muestran en la gráficas 4.14 a, b y c, respectivamente. La remoción de la DQO, COT y concentración de colorante se llevó a cabo en mayor proporción en el proceso Fenton, sin embargo, la concentración del COT y DQO mantuvieron valores de 214 mg/l y 133 mg/l, que son aún altos. En el proceso de lodos activados, se logró reducir la DQO y COT a valores promedio de 35 mg/l y 31 mg/l respectivamente. Con estos valores se puede predecir una DBO dentro de las normas mexicanas (tabla 4-13). Las fotos 4-2 a y b muestran los influentes y efluentes de los dos procesos de lodos activados. La coloración amarilla de ambos efluentes es causada por los sólidos en suspensión del agua, característicos del proceso de lodos activados, la coloración del agua es casi imperceptible a simple vista.

TABLA 4-13.
REMOCIÓN DE DQO, COT Y COLORANTE EN EL PROCESO ACOPLADO
DE OXIDACIÓN QUÍMICA Y BIOLÓGICA

	Toxicidad, UT	DQO media, mg/l.	Remoción de DQO, %	[colorante] media, mg/l	Remoción de [colorante], %	COT media mg/l	Remoción de COT %
PRETRATAMIENTO FENTON							
INFLUENTE	34.8	1080	0	1000	0	492	0
EFLUENTE	NO DETECTADA	214.04	80.18	12	98.88	133	72.96
LODOS ACTIVADOS							
INFLUENTE	NO DETECTADA	228.33	0	6	0	113	0
EFLUENTE1	NO DETECTADA	35.61	84.4	0.36	94	32	77.3
INFLUENTE	NO DETECTADA	214.01	0	12	0	135	0
EFLUENTE 2	NO DETECTADA	34.32	83.96	0.58	95.2	30	77.44
PROCESO ACOPLADO 1	—	—	96.7	—	99.96	—	93.9
PROCESO ACOPLADO 2	—	—	96.82	—	99.94	—	93.49

GRAFICAS 8-a, b Y c. DQO, COT Y [COLORANTE], VALORES MEDIOS EN EL INFLUENTE Y EFLUENTE DEL SISTEMA ACOPLADO DE OXIDACIÓN QUÍMICA Y BIOLÓGICA

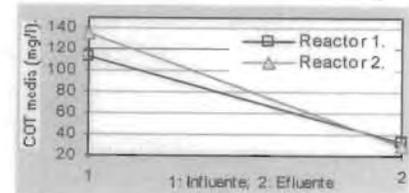
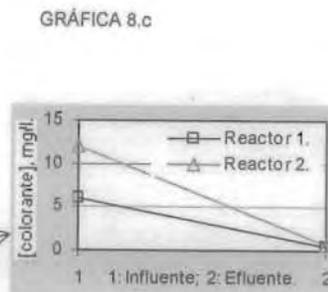
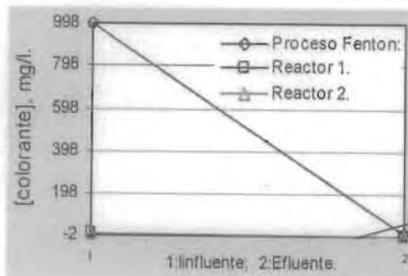
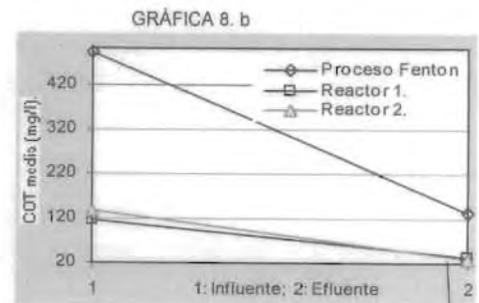
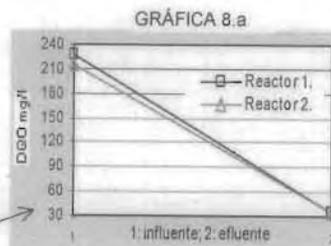
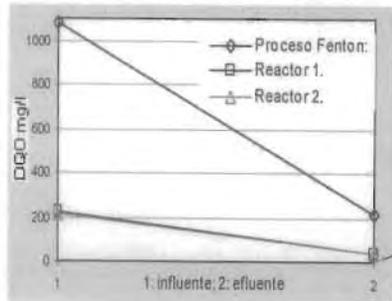


FOTO 4-2 a. INFLUYENTE Y EFLUYENTE DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 1.



FOTO 4-2 b. INFLUYENTE Y EFLUYENTE DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 2.

4.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE ENTRADAS Y SALIDAS DEL PROCESO ACOPLADO

El análisis estadístico del proceso acoplado se hizo comparando el Influyente y efluente del proceso Fenton (pretratamiento) y se comparó el influente-efluente del sistema de lodos activado 1 y 2 respectivamente, a los influentes (influyente 1-influyente 2) a los efluentes (influyente 1-influyente 2) y al proceso acoplado: influente del pretratamiento Fenton- efluente e proceso de lodos activados 1 y 2, respectivamente. Lo anterior se hizo para saber si se existen diferencias estadísticamente significativas en la remoción de la DQO y color en ambos procesos acoplado. Los datos de [NA 24] y DQO se procesaron en la hoja de cálculo de Windows, excel. Con la herramienta análisis de datos, se realizó un análisis de varianza de un factor (tabla ANOVA). Con lo que fue posible determinar diferencia en influentes y efluentes del proceso acoplado.

Los resultados para el valor de F y F crítica se resumen en la tabla 4.16. La comparación de los influentes de ambos procesos de lodos activados, en los valores de DQO y concentración de colorante, dio que el valor de F es mayor que el valor crítico de F, lo que implica que sí hay diferencia en la concentración de colorante y DQO de ambos influentes, sin embargo, no existe diferencia al comparar los efluentes de ambos procesos de lodos activados (F es menor que F crítica). Los valores de F obtenidos en las comparaciones de los influentes-efluentes de ambos reactores de lodos activados y del proceso Fenton, son valores lógicos, ya que sí existió una degradación notable.

TABLA 4-14. ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA ENTRADAS Y SALIDAS DEL PROCESO ACOPLADO, PARA DQO Y [COLORANTE NA 24]						
		DQO		[colorante]		DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
		F	VALOR CRÍTICO PARA F	F	VALOR CRÍTICO PARA F	
PRETRATAMIENTO FENTON	INFLUENTE -EFLUENTE	9859.476	4.965	15711.93	5.3176	SÍ, EN DQO Y [NA 24]
SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS	INFLUENTE -EFLUENTE 1	1790.055	4.747	30.43	4.965	SÍ, EN DQO Y [NA 24]
	INFLUENTE -EFLUENTE 2	1545.163	4.747	2035.53	4.965	SÍ, EN DQO Y [NA 24]
	INFLUENTE 1 - INFLUENTE 2	22.513	4.747	467.95	4.965	SÍ, EN DQO Y [NA 24]
	EFLUENTE 1 - EFLUENTE 2	0.814	4.747	2.23	4.965	NO, EN DQO Y [NA 24]
PROCESO ACOPLADO	EFLUENTE FENTON - INFLUENTE LA 1	14749.56211	4.964	16112.63	5.317644991	SÍ, EN DQO Y [NA 24]
	EFLUENTE FENTON - INFLUENTE LA 2	13548.5838	4.964	16109.19	5.317644991	SÍ, EN DQO Y [NA 24]

5. CONCLUSIONES

Se confirmó la degradación del colorante diazo naranja ácido 24, concentraciones iniciales de 1080 mg/l de DQO, 492 mg/l de COT, 1000 mg/l de [NA24] y toxicidad de 34.8 UT, en dos etapas. La primera de ellas correspondió a una oxidación química utilizando al reactivo de Fenton (pretratamiento), y la segunda etapa, la de mineralización, por medio del proceso biológico de lodos activados.

Las condiciones óptimas recomendadas para el pretratamiento son:

- Temperatura de 60 °C,
- Relación $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{sustrato}]$ de 1:10, $\text{Fe}_2^+ : \text{H}_2\text{O}_2$ de aproximadamente 1:40 (100 mg/l de Fe^{2+} y 4150 mg/l de peróxido de hidrógeno) y,
- Tiempo de reacción de 4 horas

Con el pretratamiento Fenton (PF) se obtuvo en el efluente, una DQO promedio de 200 mg/l, COT promedio de 135 mg/l, una concentración promedio de colorante de 12 mg/l y una toxicidad no detectada.

En el proceso de Lodos Activados (LA), se operaron dos reactores alimentados con efluentes diferentes y con condiciones de operación iguales (tipo de alimentación: uno con agua pretratada mezclada con agua residual doméstica -reactor 1- y, otro con agua pretratada por Fenton y nutrientes -reactor 2).

Los valores de DQO, COT, [colorante] y toxicidad en efluentes de ambos reactores de lodos activados son muy parecidos, DQO de 35 mg/l, COT de 31 mg/l, [colorante] menor de 0.5 y toxicidad no detectada, por lo que sus remociones también lo son.

Se confirmó la hipótesis de la decoloración del colorante naranja ácido 24, ya que de 1000 mg/l alimentados al proceso acoplado (Pretratamiento Fenton – Lodos Activados), se logró reducir a menos de 0.5 mg/l, de dicho contaminante, en cualquiera de los dos sistemas probados para tal objetivo. Y además se confirmó la mineralización del colorante ya que de 492 mg/l de carbono

orgánico total de NA 24, se obtuvo un COT de 31 en promedio (remoción de casi el 100% de color y de 93.7% de COT).

El análisis estadístico realizado (ANOVA) aplicado a ambos efluentes finales, confirma que no hubo diferencias significativas al comparar valores de DQO y concentración de colorante; sin embargo, en las condiciones de operación para ambos tipos de alimentación se observó variación en el comportamiento de ambos reactores:

- para el reactor operado con agua pretratada por Fenton, mezclada con agua residual, se obtuvo un pH estable de 6.64 en el licor mezclado (sin ajustar el pH de la alimentación). Mientras que la alimentación con 100% de agua pretratada por Fenton, el pH del licor mezclado no se mantuvo estable y varió de 7.56 a 4.86 en tres días,
- La velocidad específica de consumo de oxígeno para la alimentación con la mezcla de agua del pretratamiento por Fenton y residual se logró elevarla a los valores que se obtenían antes de agregar el agua pretratada por Fenton (condiciones estables), mientras que para la alimentación con agua 100% del pretratamiento por Fenton no se logró obtener valores de la tasa de consumo de oxígeno con agua residual (de 2.7 bajo a 0.55 (mg/g)/h)

Se concluye que la alimentación con agua pretratada por Fenton mezclada con agua residual doméstica, es la mejor opción para tratar este colorante, ya que es el de más fácil operación, puesto que no es necesario ajustar el pH, ya que el sistema desarrolla su propia capacidad de amortiguación, y el mezclar el agua pretratada con agua residual doméstica, hace más económico el proceso, pues no es necesario agregar nutrientes. Adicionalmente, es con la que se logró la mineralización del colorante.

Este proceso es una buena opción para tratar colorantes con características similares al usado (NA 24). Muchas industrias que los producen mezclan su agua residual doméstica con el agua que sale del proceso de producción del colorante, y se le da tratamiento al agua mezclada sin pretratamiento previo del agua del proceso de producción. Al enviar el agua al tratamiento biológico aeróbico, el colorante presenta problemas de recalcitrancia y toxicidad.

Algunas industrias pretratan el agua mezclada (agua residual del proceso de producción y agua residual doméstica). Si la industria productora de colorantes, pretrata de la manera apropiada el

agua del efluente del proceso de producción y, posteriormente, lo mezcla con su agua residual doméstica, puede obtener un agua que presente condiciones más apropiadas para su tratamiento por medio de un proceso biológico aeróbico.

El porcentaje de agua residual doméstica se puede variar, de tal manera que, se pueda degradar la mayor cantidad de agua pretratada del proceso de síntesis del colorante azo.

Es importante que se siga investigando a nivel piloto, el tratamiento planteado en esta tesis ya que puede ser una buena opción para el tratamiento de aguas residuales coloreadas, puesto que la operación del proceso elegido en esta tesis es fácil.

6. BIBLIOGRAFÍA

Anliker R. (1986). *Organic colorants - Interpretation of mammalian-, geno- and ecotoxicity data in terms of potential risk. Toxic Hazard Assessment of Chemicals*, editor Richardson M. The Royal Society of Chemistry, London, pp. 166-187.

Anliker R. y P. Moser (1987). *The limits of bioaccumulation of organic pigments in fish: Their relation to the partition coefficient and the solubility in water and octanol. Ecotoxicology and Environmental Safety* 13, pp. 43-52.

Aplin R. y T. D. Waite (2000). *Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textiles dyes. Water Science and Technology*, Vol. 42, No. 5-6 pp 345.

Archibald. F. S. (1992). *The role of fungus – fiber contact in the biobleaching of Kraft brownstock by Trametes versicolor. Holzforschung* 46, 305-310.

Autenreith R. L., J. S. Bonner y B. Bae (1995). *"Biodegradation of chloro- and nitro- substituted aromatic compounds with bacterial cultures under aerobics conditions. Departament of Civil Engineering. Texas A&M University. Memorias del Segundo simposium internacional sobre remoción de contaminantes de aguas y suelos. México.*

Banat I. et al. (1996). *Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. Biosource Technology* 58, pp. 217-227.

Bham A. y R. P. Chambers. (1997). *Degradation of high molecular weight chlorinated aromatics and aliphatics in bleach plant effluent by Fenton's Reagent. Advances in Environmental research*, No. 1 vol. 2, pp 135-144

Brown D. y R. Anliker. (1988). *Dyestuffs and the environment - A risk assessment. Risk Assessment of Chemicals in the Environment*, editor Richardson M. The Royal Society of Chemistry, pp. 398-413.

Brown D. y B. Hamburger. (1987). *The degradation of dyestuffs: Part III - Investigations of their ultimate degradability. Chemosphere* vol. 16, No. 7, pp. 1539-1553.

- Brown D. y P. Laboureur. (1983a). *The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. Chemosphere vol. 12, No.3, pp. 405-414.*
- Brown D. y P. Laboureur. (1983b). *The degradation of dyestuffs: Part I, Primary biodegradation under anaerobic conditions. Chemosphere vol. 12, No. 3, pp. 397-404.*
- Brown M. A. y S. C. DeVito (1993). *Predicting azo dye toxicity. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 23(3), pp. 249-324.*
- Buitron G. y B. Capdenille (1995). *Enhancement of the biodegradation activity by the acclimation of inoculums. Environmental technology, 16, 1175-1184*
- Büyüksönmez et al. (1998). *Toxic effects of modified Fenton reactions on Xanthobacter Flavus (FB71). Applied and environmental microbiology. Vol. 64, No. 10. pp. 3759-3764.*
- Clarke E. A. y R. Anliker. (1980). *Organic dyes and pigments. Handbook of Environmental Chemistry, Springer Verlag.*
- Clayson D. B. y R. C. Garner (1976). *Carcinogenic aromatic amines and related compounds. Chemical Carcinogens, American Chemical Society Monograph 173.*
- Cotton F. L. y G. Wilkinson (1980). *In Advanced Inorganic Chemistry, 4th Edition. Eds., John Wiley & Sons, New York*
- Cronin E. (1980). *Contact dermatitis. Churchill Livingstone.*
- Eckenfelder W. W. Jr. y J. L. Musterman (1995). *Activated Sludge Treatment of Industrial Wastewater. Technomic Publishing Company, inc. U.S.A.*
- Eckenfelder W. W. y A. R. Bowers (1992). *Chemical oxidation, Technologies For the Nineties. Techno Economic Publishing company, Inc. Lancaster Pennsylvania.*
- ETAD (1991). *Reactive Dyes: Mode of action and safe handling. ETAD Information Notice no. 3.*
- Flaherty K. y C. P. Huang (1992). *Continuous Flow of Fenton's Reagents for treatment of factory in chemical oxidation. Technologies For the Nineties. Edited by Eckenfelder W. W., Bowers A. R. Techno Economic Publishing company, Inc. Lancaster Pennsylvania.*

Field J.A., A. J. M Stams., M. Kato y G. Schraa (1995). *Enchanted biodegradation of aromatic pollutants in co cultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. Antoine van Leeuwenhoek* 67, pp. 47-77.

<http://www.bilbo.edu.uy/~microbio/catalasa.html>

<http://www.cepis.ops-oms.org/eswww/fulltext/publica/contsust/confi623.html>

<http://www.degusa.co.nz/downloads/110-h2o2-product-info.pdf>

<http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreaget.html>

<http://www.madsci.org/post/archives/sep99/936854566.Ch.r.html>

<http://www.pollutionengineering.com/archivos/2000polo201.00/polo200h476.htm>

http://www.enzymetech.com/knowledge/alt_tech.htm#fenton'sreaget.

IMTA (2000). *Tratamiento y reúso del agua en la industria química de colorantes y pigmentos, convenio SGP-IMTA 2000.*

Knackmuss H. J. (1996). *Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds. Journal of Biotechnology* 51, pp. 287-295.

Kuo W. G., (1992). *Decolorizing of dyes wastewater with Fenton's Reagents. Water Res.* 16, pp 881-886

Martínez G. A. (2002). *Pretratamiento Fenton para la remoción de fenoles y DQO de sosas gastadas de refinerías. Tesis DEPMI-UNAM.*

Masten S. J. y S. R. Davies. (1994). *Mechanism white rot fungi use to degrade pollutants. Environ. Sci. Technol.* 28, 180-185A

Matsumoto M. R., J. N. Jensen y B. E. Reed (1995). *Physico-chemical processes. Water Environment Research*, 67(4), 419-432.

Metcalf y Eddy. (1996). *Ingeniería de aguas residuales, Tomo 1 y 2. Editorial Mc Graw-Hill,*

Milman H. A. y E. K. Weisburger. (1994). *Handbook of Carcinogen Testing. Noyes Publications, New Jersey, USA.*

Muzzall JM y W. L. Cook (1979) Mutagenicity test of dyes used in cosmetics with the Salmonella/mammalian-microsome test. *Mutat Res* 67: 1-8.

Øllgaard H. et al. (1998). Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental Denmark Danish Environmental Protection Agency.

Pagga U. y D. Brown (1986). The degradation of dyestuffs: Part II Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* vol. 15, No. 4, pp. 479-491.

Pagga U. y K. Taeger (1994). Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Wat. Res.* 28(5), pp. 1051-1057.

Pulgarin C. et al (1999). Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. *Catalysis Today*, vol. 54, pp. 341-352.

SCCNFP. (2002). Opinion of the Scientific Committee on Cosmetic Products and non-Foodproducts intended for consumers concerning the safety review of the use of certain azo-dyes in cosmetic products adopted by the SCCNFP during the 19th plenary meeting

Sedalk D. L. y A. W. Arden (1991) Oxidation of chlorobenzene with Fenton's Reagents. *Environ. Sci. Technol.* 25. pp. 777-782.

Shaul G. M. et al (1991). Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. *Chemosphere* vol. 22, No. 1/2, pp. 107-119.

SDC (Tercera Edición). *Color Index*. Vol. 1, pp. 1081; y Vol. 2, pp. 4143.

Vandevivere C., B. R. Phillippe, y W. Verstraete. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol.*, 72, 289-302.

Veron L. S. y J. David (1990). *Química del agua*. Editorial Limusa.

Walling y Chleves, (1975). Fenton's Reagents revisited. *In act of Chem. Research*. Vol. 8 pp 125-131

Weber E. J. (1991). Studies of benzidine-based dyes in sediment-water systems. *Environmental Toxicology and Chemistry* 10, pp. 609-618.

WBG, (1998). *Dye Manufacturing. Pollution and abatement Handbook*. Pp 298-301.

Zerbinati O., M. Vicenti, S. Pittavino y Gennaro M. C. (1997). *Fate of aromatic sulfonates in fluvial environment*. *Chemosphere* 35(10), pp. 2295-2305.

Zhang T. C. et al (1995). *Transport and biodegradation of toxic organics in biofilms*. Elsevier Science B. V., pp. 267-285.

Zissi U. y G. Lyberatos (1996). *Azo-dye biodegradation under anoxic conditions*. *Wat. Sci. Tech.* 34(5/6), pp. 495-500.

Zollinger H. (1991). *Color chemistry*. Ed. VCH (Federal Republic of Germany).

Zurita M. F. (1997). *Comparación de los procesos: Desorción, adsorción y biodegradación de sustancias tóxicas de efluentes industriales*. Tesis DEPMI-UNAM.

ANEXO 1

ANÁLISIS REALIZADOS AL PROCESO ACOPLADO OXIDACIÓN QUÍMICA Y BIOLÓGICA PARA LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE NARANJA ÁCIDO 24

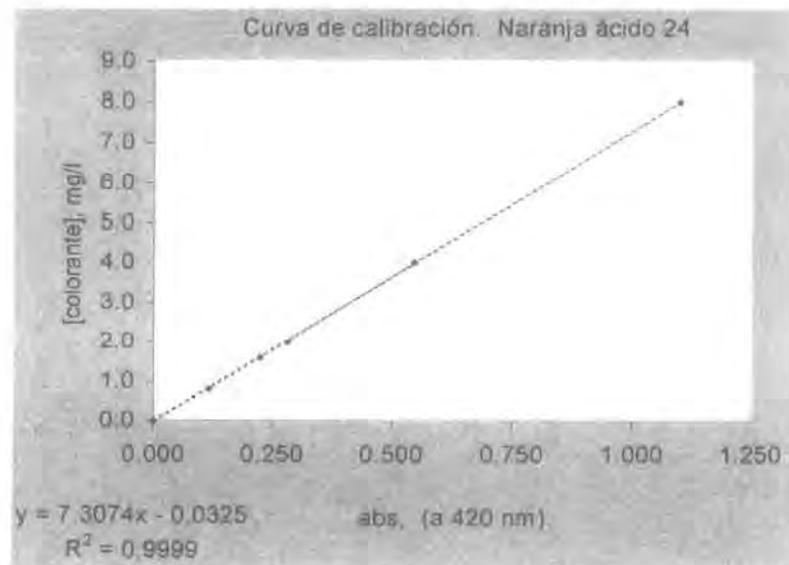
CURVAS DE CALIBRACIÓN

1. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE NARANJA ÁCIDO 24

El procedimiento para la obtención de la curva de calibración del colorante naranja ácido 24 fue el siguiente:

- Se pesó 0.05 g de colorante naranja ácido 24 y se disolvió en un litro de agua destilada, para obtener una concentración de colorante de 50 mg/l
- De la solución de 50 mg/l se tomó 100 ml y se aforó a 500 ml con agua destilada para obtener una concentración de 10 mg/l de colorante
- De la solución de 10 mg/l de colorante se tomaron 80, 40, 20, 16 y 8 ml y se aforaron a 100 ml con agua destilada para obtener concentraciones de colorante de 8, 4, 2, 1.6, y 0.8 mg/l
- Se midió la absorbancia, a soluciones con 0.0, 0.8, 1.6, 2.0, 4.0, y 8.0 mg/l de colorante, en un espectrofotómetro Hach a 420 nm, que es donde se obtiene el pico más alto para este colorante
- Con las absorbancias obtenidas y con sus respectivas concentraciones se grafico para obtener la curva de calibración relacionando la absorbancia con la concentración de colorante, como se muestra en la siguiente tabla y gráfica:

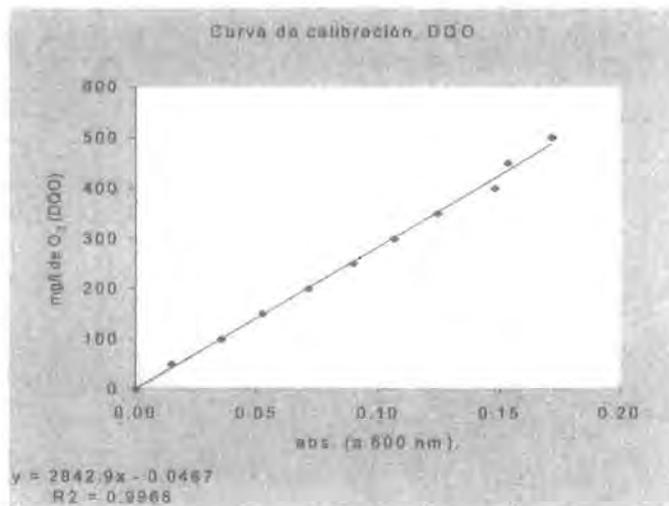
Curva de calibración	
Naranja ácido 24.	
Abs. a 420 nm.	mg/l
0.000	0.0
0.117	0.8
0.225	1.6
0.282	2.0
0.547	4.0
1.100	8.0



2. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA MEDICIÓN DE LA DQO

Para la obtención de la curva de calibración se trabajó con la técnica de métodos estándar (tabla 3-1). La curva de calibración obtenida, se muestra a continuación:

DQO, Curva de calibración				
No. de muestra	mg/l DQO	Abs. 600 nm	Abs. 600 nm	Abs. Media
0	0	0	0	0.0000
1	50	0.015	0.015	0.0150
2	100	0.037	0.034	0.0355
3	150	0.050	0.055	0.0525
4	200	0.071	0.071	0.0710
5	250	0.090	0.089	0.0895
6	300	0.110	0.103	0.1065
7	350	0.124	0.125	0.1245
8	400	0.148	0.148	0.1480
9	450	0.153	0.154	0.1535
10	500	0.173	0.170	0.1715



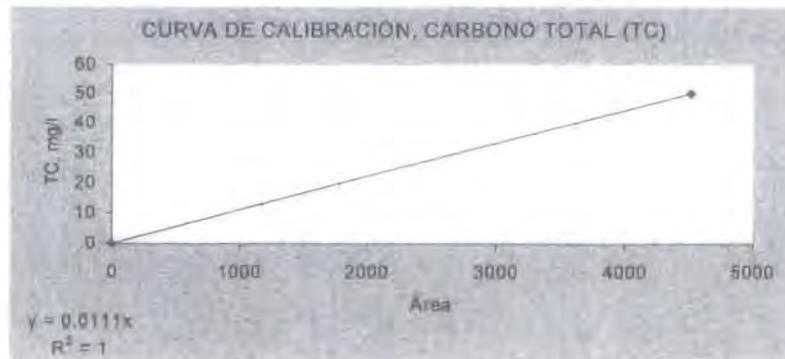
3. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA MEDICIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL

Para obtener la curva de calibración del carbono orgánico total, se trabajó con la técnica de métodos estándar (tabla 3-1). Se obtuvo primero la curva de calibración del carbono orgánico total y la del carbono inorgánico, que es lo que se obtiene con el analizador de carbono orgánico total TOC-5050a Shimadzu, que fue el aparato usado para la obtención del COT.

El Carbono Orgánico Total se obtuvo restando el carbono inorgánico de la muestra al carbono total de la misma. Las curvas de calibración del carbono total y del carbono inorgánico se muestran a continuación:

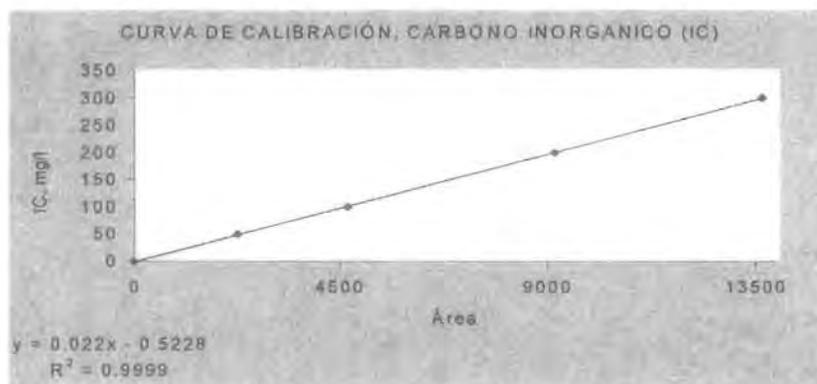
a. CARBONO TOTAL:

CARBONO TOTAL (TC)	
Área	ppm de IC
0	0
4513	50



b. CARBONO INORGÁNICO

CARBONO INORGANICO (IC)	
Área	ppm de IC
0	0
2253	50
4658	100
9156	200
13642	300



PROCESO FENTON: Los resultados en la medición de la absorbancia en el pretratamiento Fenton y su conversión a concentración de colorante son los siguientes.

a).- VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA

[colorante] = 1240 mg/l, [Fe ²⁺] = 150 mg/l, [H ₂ O ₂] = 4145 mg/l, pH inicial = 3, Tiempo de reacción = 2 horas, volumen = 100 ml				[colorante] = 1240 mg/l, [Fe ²⁺] = 0 mg/l, [H ₂ O ₂] = 4145 mg/l, pH inicial = 3, Tiempo de reacción = 2 horas, volumen = 100 ml				[colorante] = 1240 mg/l, [Fe ²⁺] = 150 mg/l, [H ₂ O ₂] = 0 mg/l, pH inicial = 3, Tiempo de reacción = 2 horas, volumen = 100 ml			
Temperatura (°c)	Abs (420 nm)	[colorante] mg/l	Remoción de color %	Abs. (420 nm)	Dilución ml	[colorante] mg/l	Remoción de color, %	Abs. (420 nm)	Dilución ml	[colorante] mg/l	Remoción de color
40	1.686	12.310	99.007	0.851	0.25 en 50	1237.793	0.178	0.854	0.25 en 50	1242.192	-0.177
50	0.893	6.497	99.476	0.852	0.25 en 50	1239.259	0.060	0.852	0.25 en 50	1239.259	0.060
60	0.162	1.138	99.908	0.85	0.25 en 50	1236.327	0.296	0.852	0.25 en 50	1239.259	0.060
70	0.938	6.827	99.449	0.851	0.25 en 50	1237.793	0.178	0.849	0.25 en 50	1234.861	0.414
80	1.751	12.787	98.989	0.849	0.25 en 50	1234.861	0.414	0.851	0.25 en 50	1237.793	0.178

VARIACIÓN DE H₂O₂ Y TIEMPO DE REACCIÓN

Fe ²⁺ : [colorante] = 1:10, pH inicial = 3, volumen = 4 litros, T = 60 °C										
3462 mg/l de H ₂ O ₂ .					4150 mg/l de H ₂ O ₂ .			4875 mg/l H ₂ O ₂ .		
Tiempo min.	Dilución ml	Abs. 420 nm	[colorante] mg/l.	Remoción de color	Abs. 420 nm	[colorante] mg/l.	Remoción de color	Abs. 420 nm	[colorante] mg/l.	Remoción de color
0	0.5 en 100	0.75	1089.54	0	0.75	1089.54	0	0.75	1089.54	0
5	10 en 100	0.876	63.71	94	0.908	66.06	94	0.892	64.89	94
30	10 en 100	0.535	38.72	96	0.542	39.23	96	0.51	36.89	97
60	10 en 100	0.419	30.21	97	0.397	28.60	97	0.342	24.57	98
120	10 en 100	0.317	22.74	98	0.295	21.13	98	0.284	20.32	98
180	10 en 100	0.307	22.01	98	0.209	14.82	99	0.187	13.21	99
240	10 en 100	0.305	21.86	98	0.188	13.28	99	0.169	11.89	99
300	—	—	—	—	—	—	—	0.158	11.08	99

LODOS ACTIVADOS: MEDICIÓN DEL OXIGENO DISUELTUO, pH, VELOCIDAD DE CONSUMO DE OXÍGENO Y SSVLM, EN LOS DOS REACTORES DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS.

Las técnicas y aparatos usados para la medición de estos parámetros se resumen en la tabla 3-1.

SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES Y VOLÁTILES EN EL LICOR MEZCLADO (SSVLM), Y EN EL LODO RECIRCULADO.								
Fecha	REACTOR 1				REACTOR 2			
	Licor mezclado		Lodo		Licor mezclado		Lodo	
	SST	SSV	SST	SSV	SST	SSV	SST	SSV
17/07/02	3610	1450	16960	6640	3610	1458	18480	6360
	3810	1310	16120	7840	3670	1220	18000	9520
Media	3710	1380	16540	7240	3640	1339	18240	7940
18/07/02	4060	1920	13880	7640	4430	2170	13240	7280
	4060	2270	14000	7080	4500	2570	12840	7000
Media	4060	2095	13940	7360	4465	2370	13040	7140
23/07/02	5810	2110	16280	7080	4180	1640	23840	11920
	6040	2710	15440	7520	4320	1870	25160	8000
media	5925	2410	15860	7300	4250	1755	24500	9960
31/07/02	4830	2650	12840	7280	4290	2450	13640	8000
	4920	2730	13640	5280	4340	2580
Media	4875	2690	13240	6280	4315	2515	13640	8000
05/08/02	3440	2020	14920	8320	4270	2400	23000	12400
	3430	1990	15080	8560	4120	2360	21160	11920
Media	3435	2005	15000	8440	4195	2380	22080	12160
09/08/02	3340	1680	16360	8000	5760	2730	12800	6040
	3440	1790	15720	8200	5690	2730	13080	6348
Media	3390	1735	16040	8100	5725	2730	12940	6194
13/08/02	3450	1960	13640	7942	5780	3070	10840	6120
	3190	1890	13800	7920	5770	3000	13320	7320
Media	3320	1925	13720	7931	5775	3035	12080	6720

Oxígeno disuelto			pH.		
Fecha	OD, mg/l		Fecha	pH.	
	Reactor 1	Reactor 2		Reactor 1	Reactor 2
08/07/02	4.86	5.13	22/07/02	7.42
09/07/02	4.9	5.25	23/07/02	7.04
16/07/02	5.64	5.66	24/07/02	6.98
17/07/02	5.3	5.6	25/07/02	7.01
18/07/02	5.2	5.7	26/07/02	6.82
19/07/02	5.5	5.75	27/07/02	6.85
22/07/02	5.85	5.9	28/07/02	6.9
24/07/02	5.99	5.9	29/07/02	6.78
26/07/02	6.02	6.04	30/07/02	6.85	7.56
29/07/02	5.97	6.3	31/07/02	6.9	6.94
30/07/02	5.99	6.4	01/08/02	6.88	6.58
31/07/02	6.02	6.38	02/08/02	6.67	4.89
01/08/02	5.64	6.2	03/08/02	6.64	7.24
02/08/02	5.8	6.4	05/08/02	7.14	7.73
05/08/02	6.15	6.66	06/08/02	7.57	8.26
06/08/02	6.2	6.5	07/08/02	7.65	8.42
07/08/02	6.25	6.52	08/08/02	7.99	8.51
08/08/02	6.46	6.44	09/08/02	7.59	8.43
11/08/02	5.95	6.46	12/08/02	7.56	8.35
12/08/02	5.28	6.07	13/08/02	7.65	8.51
13/08/02	5.22	5.91	14/08/02	7.54	8.45
14/08/02	5.9	6.41	16/08/02	7.84	8.4

Consumo de oxígeno.						
Tiempo (min.)	OD, mg/l					
	17 de julio de 2002		7 de agosto de 2002		13 de agosto de 2002	
	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 1	Reactor 2
0	5.46	5.44	5.86	6.5	5.43	6.13
0.5	5.34	5.41	5.78	6.49	5.4	6.11
1	5.31	5.39	5.73	6.47	5.36	6.09
1.5	5.28	5.36	5.71	6.42	5.33	6.09
2	5.26	5.36	5.68	6.4	5.31	6.08
2.5	5.24	5.34	5.64	6.36	5.3	6.06
3	5.21	5.31	5.64	6.34	5.25	6.06
3.5	5.18	5.26	5.59	6.31	5.14	6.04
4	5.15	5.22	5.59	6.3	5.12	6.04
4.5	5.14	5.19	5.53	6.27	5.11	6.01
5	5.12	5.16	5.51	6.25	5.09	5.99
5.5	5.07	5.12	5.49	6.23	5.06	5.99
6	5.03	5.08	5.46	6.2	5.06	5.97
6.5	5	5.04	5.43	6.18	5.03	5.95
7	4.97	4.99	5.41	6.17	4.99	5.94
7.5	4.94	4.96	5.38	6.14	4.96	5.91
8	4.9	4.93	5.36	6.13	4.93	5.9
8.5	4.86	4.9	5.34	6.1	4.9	5.89
9	4.83	4.88	5.31	6.07	4.89	5.88
9.5	4.82	4.85	5.29	6.05	4.84	5.88
10	4.8	4.83	5.27	6.02	4.81	5.85

ANEXO 2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA ENTRADAS Y SALIDAS DEL PROCESO DE OXIDACIÓN QUÍMICA Y BIOLÓGICA

ANÁLISIS DE VARIANZA DE LA DQO. COMPARACIÓN DEL INFLUENTE Y EFLUENTE DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 1 (AGUA PRETRATADA EN EL PROCESO FENTON MÁS AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA, EN PARTES IGUALES).

FECHA	29-Ago-02	03-Ago-02	05-Ago-02	08-Ago-02	12-Ago-02	15-Ago-02	16-Ago-02
INFLUENTE REACTOR 1	213.114	231.428	231.428	217.341	246.924	231.428	231.428
EFLUENTE REACTOR 1	35.612	32.794	35.612	37.021	45.473	42.656	39.838

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
Fila 1	7	1603.091	229.013	122.1911
Fila 2	7	269.006	38.42942857	19.84624

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	127127.3419	1	127127.3419	1790.055	1.97258E-14	4.747221283	SI
DENTRO DE LOS GRUPOS	852.2240177	12	71.01866814				
TOTAL	127979.566	13					

ANÁLISIS DE VARIANZA DE LA DQO. COMPARACIÓN DEL INFLUENTE Y EL EFLUENTE DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 2 (AGUA PRETRATADA EN EL PROCESO FENTON MÁS NUTRIENTES)

FECHA	29-Ago-02	03-Ago-02	05-Ago-02	08-Ago-02	12-Ago-02	15-Ago-02	16-Ago-02
INFLUENTE L. A. 2	221.567	199.027	199.027	203.253	203.253	200.436	206.071
EFLUENTE L. A. 2	34.203	41.247	34.203	39.838	56.743	39.838	44.064

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
Fila 1	7	1432.634	204.662	62.1834
Fila 2	7	290.136	41.448	58.4975

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	93235.83429	1	93235.83429	1545.163	4.74061E-14	4.747221283	SI
DENTRO DE LOS GRUPOS	724.085526	12	60.3404605				
TOTAL	93959.91981	13					

ANÁLISIS DE VARIANZA DE LA DQO. COMPARACIÓN DE INFLUENTES DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 1 Y 2 (PROCESO DE L.A. 1: AGUA PRETRATADA EN EL PROCESO FENTON + AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA, EN PARTES IGUALES; PROCESO DE L. A. 2: AGUA PRETRATADA EN EL PROCESO FENTON + NUTRIENTES)

FECHA	29-Ago-02	03-Ago-02	05-Ago-02	08-Ago-02	12-Ago-02	15-Ago-02	16-Ago-02
INFLUENTE REACTOR 1	213.114	231.428	231.428	217.341	246.924	231.428	231.428
INFLUENTE REACTOR 2	221.567	199.027	199.027	203.253	203.253	200.436	206.071

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
FILA 1	7	1603.091	229.013	122.191101
FILA 2	7	1432.634	204.662	62.183399

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	2075.399204	1	2075.399204	22.51286597	0.000476355	4.747221283	SI
DENTRO DE LOS GRUPOS	1106.247	12	92.18725				
TOTAL	3181.646204	13					

ANÁLISIS DE VARIANZA DE LA DQO. COMPARACIÓN DE EFLUENTES DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 1 Y 2 (PROCESO DE L.A. 1: AGUA PRETRATADA EN EL PROCESO FENTON + AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA, EN PARTES IGUALES; PROCESO DE L. A. 2: AGUA PRETRATADA EN EL PROCESO FENTON + NUTRIENTES).

FECHA	29-Ago-02	03-Ago-02	05-Ago-02	08-Ago-02	12-Ago-02	15-Ago-02	16-Ago-02
EFLUENTE REACTOR 1	35.612	32.794	35.612	37.021	45.473	42.656	39.838
EFLUENTE REACTOR 2	34.203	41.247	34.203	39.838	56.743	39.838	44.064

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
FILA 1	7	269.006	38.42942857	19.8462353
FILA 2	7	290.136	41.448	58.497522

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	31.89120714	1	31.89120714	0.814135248	0.38465396	4.747221283	NO
DENTRO DE LOS GRUPOS	470.0625437	12	39.17187864				
TOTAL	501.9537509	13					

ANÁLISIS DE VARIANZA DE [COLORANTE]. COMPARACIÓN DEL INFLUENTE Y EFLUENTE DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 1 (AGUA PRETRATADA EN EL PROCESO FENTON MÁS AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA, EN PARTES IGUALES)

FECHA	02-AGO-02	04-AGO-02	08-AGO-02	12-AGO-02	15-AGO-02	16-AGO-02
INFLUENTE REACTOR 1	0.155	0.16	0.235	0.24	0.24	0.24
EFLUENTE REACTOR 1	0.31	0.32	0.47	0.48	0.48	0.48

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
FILA 1	6	1.27	0.211666667	0.0017687
FILA 2	6	2.54	0.423333333	0.0070667

ANÁLISIS DE VARIANZA

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	0.134408333	1	0.134408333	30.4320755	0.000255794	4.964590516	SI
DENTRO DE LOS GRUPOS	0.044166667	10	0.004416667				
TOTAL	0.178575	11					

ANÁLISIS DE VARIANZA DE [COLORANTE]. COMPARACIÓN DEL INFLUENTE Y EL EFLUENTE DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 2 (AGUA PRETRATADA EN EL PROCESO FENTON MÁS NUTRIENTES)

FECHA	02-AGO-02	04-AGO-02	08-AGO-02	12-AGO-02	15-AGO-02	16-AGO-02
INLUENTE REACTOR 2	11.26	12.51	12.06	11.58	12.85	12.53
EFLUENTE REACTOR 2	0.24	0.55	0.58	0.6	0.56	0.61

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
FILA 1	6	72.79	12.13166667	0.3774167
FILA 2	6	3.14	0.523333333	0.0197867

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	404.2602083	1	404.2602083	2035.53281	6.88581E-13	4.964590516	SI
DENTRO DE LOS GRUPOS	1.986016667	10	0.198601667				
TOTAL	406.246225	11					

ANÁLISIS DE VARIANZA DE [COLORANTE]. COMPARACIÓN DE EFLUENTES DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 1 Y 2 (PROCESO DE L.A. 1: AGUA PRETRATADA EN EL PROCESO FENTON + AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA, EN PARTES IGUALES; PROCESO DE L. A. 2: AGUA PRETRATADA EN EL PROCESO FENTON + NUTRIENTES)

FECHA	02-AGO-02	04-AGO-02	08-AGO-02	12-AGO-02	15-AGO-02	16-AGO-02
EFLUENTE REACTOR 1	0.31	0.32	0.47	0.48	0.48	0.48
EFLUENTE REACTOR 2	0.24	0.55	0.58	0.6	0.56	0.61

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
FILA 1	6	2.54	0.423333333	0.0070667
FILA 2	6	3.14	0.523333333	0.0197867

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	0.03	1	0.03	2.23435948	0.165843202	4.964590516	NO
DENTRO DE LOS GRUPOS	0.134266667	10	0.013426667				
TOTAL	0.164266667	11					

ANÁLISIS DE VARIANZA DE [COLORANTE]. COMPARACIÓN DE INFLUENTES DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 1 Y 2 (PROCESO DE L.A. 1: AGUA PRETRATADA EN EL PROCESO FENTON + AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA, EN PARTES IGUALES; PROCESO DE L. A. 2: AGUA PRETRATADA EN EL PROCESO FENTON + NUTRIENTES).

FECHA	02-AGO-02	04-AGO-02	08-AGO-02	12-AGO-02	15-AGO-02	16-AGO-02
INFLUENTE REACTOR 1	5.63	6.255	6.03	5.79	6.425	6.265
INFLUENTE REACTOR 2	11.26	12.51	12.06	11.58	12.85	12.53

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
FILA 1	6	36.395	6.065833333	0.0943542
FILA 2	6	72.79	12.13166667	0.3774167

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	110.3830021	1	110.3830021	467.951786	9.95408E-10	4.964590516	SI
DENTRO DE LOS GRUPOS	2.358854167	10	0.235885417				
TOTAL	112.7418563	11					

ANÁLISIS DE VARIANZA DE LA DQO. COMPARACIÓN DEL INFLUENTE Y EFLUENTE DEL PROCESO DE FENTON

FECHA	30-JUL-02	03-AGO-02	08-AGO-02	12-AGO-02	15-AGO-02	16-AGO-02
INFLUENTE	1106	1090	1075	1050	1086	1103
EFLUENTE	200.4	199.0	201.8	207.5	208.9	217.3

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
FILA 1	6	6510	1085	423.2
FILA 2	6	1235.015	205.8358333	47.16754457

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	2318788.896	1	2318788.896	9859.476584	2.62914E-16	4.964590516	SI
DENTRO DE LOS GRUPOS	2351.837723	10	235.1837723				
TOTAL	2321140.734	11					

ANÁLISIS DE VARIANZA DE [COLORANTE]. COMPARACIÓN DEL INFLUENTE Y EFLUENTE DEL PROCESO DE FENTON

FECHA	02-AGO-02	08-AGO-02	12-AGO-02	15-AGO-02	16-AGO-02
INFLUENTE	998	985	998	956	979
EFLUENTE	11.26	12.06	11.58	12.85	12.53

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
FILA 1	5	4916	983.2	299.7
FILA 2	5	60.28	12.056	0.42883

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	2357801.672	1	2357801.672	15711.93059	1.83444E-14	5.317644991	SI
DENTRO DE LOS GRUPOS	1200.51532	8	150.064415				
TOTAL	2359002.187	9					

ANÁLISIS DE VARIANZA DE LA [COLORANTE], COMPARACIÓN DEL INFLUENTE DEL PROCESO FENTON Y EFLUENTE DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 1. INFLUENTE-EFLUENTE DEL POOCESO ACOPLADO 1

FECHA	02-AGO-02	08-AGO-02	12-AGO-02	15-AGO-02	16-AGO-02
INFLUENTE P. F.	998	985	998	956	979
EFLUENTE REACTOR 1	0.31	0.47	0.48	0.48	0.48

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
FILA 1	5	4916	983.2	299.7
FILA 2	5	2.22	0.444	0.00563

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	2414523.389	1	2414523.389	16112.6328	1.65873E-14	5.317644991	SI
DENTRO DE LOS GRUPOS	1198.82252	8	149.852815				
TOTAL	2415722.211	9					

ANÁLISIS DE VARIANZA DE LA [COLORANTE], COMPARACIÓN DEL INFLUENTE DEL PROCESO FENTON Y EFLUENTE DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 2. INFLUENTE-EFLUENTE DEL POOCESO ACOPLADO 2

FECHA	02-AGO-02	08-AGO-02	12-AGO-02	15-AGO-02	16-AGO-02
INFLUENTE P. F.	998	985	998	956	979
EFLUENTE REACTOR 2	0.24	0.58	0.6	0.56	0.61

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
FILA 1	5	4916	983.2	299.7
FILA 2	5	2.59	0.518	0.02452

ANÁLISIS DE VARIANZA

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	2414159.783	1	2414159.783	16109.1911	1.66015E-14	5.317644991	SI
DENTRO DE LOS GRUPOS	1198.89808	8	149.86226				
TOTAL	2415358.681	9					

ANÁLISIS DE VARIANZA DE LA DQO. COMPARACIÓN DEL INFLUENTE DEL PROCESO FENTON Y EFLUENTE DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 1. INFLUENTE-EFLUENTE DEL POOCESO ACOPLADO 1.

FECHA	29-AGO-02	03-AGO-02	08-AGO-02	12-AGO-02	15-AGO-02	16-AGO-02
INFLUENTE	1106	1090	1075	1050	1086	1103
EFLUENTE REACTOR 1	35.612	32.794	37.021	45.473	42.656	39.838

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
FILA 1	6	6510	1085	423.2
FILA 2	6	233.394	38.899	21.9833048

ANÁLISIS DE VARIANZA

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	3282981.907	1	3282981.907	14749.56211	3.51444E-17	4.964590516	SI
DENTRO DE LOS GRUPOS	2225.816524	10	222.5816524				
TOTAL	3285207.723	11					

ANÁLISIS DE VARIANZA DE LA DQO. COMPARACIÓN DEL INFLUENTE DEL PROCESO FENTON Y EFLUENTE DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS 2. INFLUENTE-EFLUENTE DEL POOCESO ACOPLADO 2.

FECHA	29-AGO-02	03-AGO-02	08-AGO-02	12-AGO-02	15-AGO-02	16-AGO-02
INFLUENTE	1106	1090	1075	1050	1086	1103
EFLUENTE REACTOR 2	34.203	41.247	39.838	56.743	39.838	44.064

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR

GRUPOS	CUENTA	SUMA	PROMEDIO	VARIANZA
FILA 1	6	6510	1085	423.2
FILA 2	6	255.933	42.6555	57.9493539

ANÁLISIS DE VARIANZA

ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F	DIF. SIGNIFICATIVA
ENTRE GRUPOS	3259446.17	1	3259446.17	13548.5838	5.37233E-17	4.964590516	SI
DENTRO DE LOS GRUPOS	2405.746769	10	240.5746769				
TOTAL	3261851.917	11					