



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN
QUÍMICA: Fe^{2+}/H_2O_2 Y O_3/H_2O_2 ,
PARA INCREMENTAR LA BIODEGRADABILIDAD
DE EFLUENTES ACUOSOS DE REFINERÍAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL-AGUA

PRESENTA:

I.Q. ERIK DAMIAN ALBARRÁN RIVERA

TUTOR: DR. ALFONSO DURÁN MORENO

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México



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. Buitrón Méndez Germán
Secretario: M.C. Leal Ascencio María Teresa
Vocal: Dr. Durán Moreno Alfonso
1er. Suplente: M.I. Silva Martínez Ana Elisa
2do. Suplente: Dr. González Barceló Oscar

Lugar donde se realizó la tesis:

Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental. Laboratorio E-301,
Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

NOMBRE

FIRMA



*A mis padres, por darme la vida
A i.β., por existir... "porque cada paso no es un abismo"...*



AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Alfonso Duran Moreno, por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de trabajo, por los comentarios, consejos y apoyo recibido.

Al Dr. Germán Buitrón Méndez y la Mtra. María Teresa Leal Ascencio, miembros del comité tutorial, por sus valiosos comentarios y sugerencias durante la realización del proyecto de investigación.

Al Dr. Oscar González Barceló y Mtra. Ana Elisa Silva Martínez, miembros del jurado, por su revisión y comentarios realizados.

A la UNAM y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada durante los estudios realizados.

A la Mtra. Rafaela Gutiérrez Lara por su amistad y apoyo brindado en el laboratorio.

A mis compañeros y amigos por todos los buenos momentos brindados.



ÍNDICE

RESUMEN.....	IX
INTRODUCCIÓN.....	XI
OBJETIVOS	XII
OBJETIVO GENERAL	XII
OBJETIVOS PARTICULARES.....	XII
CAPITULO I ANTECEDENTES.....	1
1.1 EFLUENTES RESIDUALES GENERADOS EN REFINERÍAS.....	1
1.2 COMPUESTOS FENÓLICOS.....	2
1.3 MÉTODOS DE REMOCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES	3
1.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOP).....	5
1.4.1 <i>Reacción de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺).....</i>	<i>12</i>
1.4.1.1 pH.....	13
1.4.1.2 Cantidad de iones ferrosos.....	14
1.4.1.3 Estado de oxidación del hierro	15
1.4.1.4 Cantidad de peróxido de hidrógeno.....	15
1.4.1.5 Concentración inicial de contaminante	16
1.4.1.6 Tipo de buffer usado para el ajuste del pH.....	16
1.4.1.7 Coagulación química	17
1.4.1.8 Limitaciones.....	17
1.4.2 <i>Ozono/peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂).....</i>	<i>17</i>
1.4.2.1 pH.....	20
1.4.2.2 Concentración inicial de H ₂ O ₂	20
1.4.2.3 Tiempo de contacto y área interfacial.....	21
1.4.2.3 Temperatura de operación.....	21
1.5 ASPECTOS GENERALES SOBRE LA BIODEGRADACIÓN.....	22
1.5.1 <i>Biodegradación</i>	<i>22</i>
1.5.2 <i>Biodegradabilidad</i>	<i>22</i>
1.5.3 <i>Las pruebas de biodegradabilidad inmediata.....</i>	<i>25</i>
CAPITULO II METODOLOGIA EXPERIMENTAL	28
2.1 AGUA RESIDUAL CRUDA	29
2.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	30
2.3 REACTIVO DE FENTON	30



2.4	OZONO/ PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	31
2.5	BIODEGRADABILIDAD.....	32
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		35
3.1	AGUA RESIDUAL CRUDA	35
3.2	REACTIVO DE FENTON	37
3.2.1	<i>Análisis estadístico</i>	44
3.3	OZONO/ PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	48
3.3.1	<i>Análisis estadístico.</i>	52
3.4	PRUEBAS DE BIODEGRADABILIDAD (OECD 301-A)	55
CAPITULO IV CONCLUSIONES.....		59
BIBLIOGRAFIA		61
ANEXOS.....		72
ANEXO 1. MÉTODOS ANALÍTICOS.....		72
	<i>Determinación de DQO. (Método de reflujo cerrado/ método espectrofotométrico)</i>	72
	<i>Determinación de DBO. (Método respirométrico)</i>	72
	<i>Determinación de Fenoles. (Método fotométrico)</i>	72
	<i>Determinación de COT.</i>	73
	<i>Determinación de Nitratos. (Método fotométrico).</i>	73
	<i>Determinación de Nitritos. (Método fotométrico).</i>	73
	<i>Determinación de Nitrógeno Amoniacal. (Método fotométrico).</i>	73
	<i>Determinación de Nitrógeno total Kjeldahl</i>	74
ANEXO 2. CURVA DE OPERACIÓN DEL OZONADOR		75
ANEXO 3. PRUEBA DE BIODEGRADABILIDAD OECD-301-A.		76



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Lista de reacciones del radical HO•	6
Tabla 1.2	Procesos de Oxidación Avanzada.....	6
Tabla 1.3	Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.	7
Tabla 1.4	Investigaciones del tratamiento de fenoles con AOP.....	10
Tabla 1.5	Estudios sobre los principales compuestos que causan un efecto “secuestrador”	11
Tabla 1.6	Constantes de rapidez (k) en L mol ⁻¹ s ⁻¹ del radical hidroxilo	18
Tabla 1.7	Pruebas de biodegradabilidad normalizadas por parte de la OECD y su correspondencia con pruebas ISO, US-EPA y ECB.	24
Tabla 2.1	Métodos utilizados para el análisis del agua.....	29
Tabla 2.2	Características del Ozonador	31
Tabla 2.3	Composición de las soluciones preparadas para el estudio de biodegradabilidad	31
Tabla 3.1	Características del agua residual cruda (mg/L, excepto pH).	36
Tabla 3.2	Condiciones iniciales para la reacción de Fenton	38
Tabla 3.3	Parámetros medidos después de la reacción de Fenton.	39
Tabla 3.4	Aumento en la relación DBO ₅ /DQO en las pruebas con el reactivo de Fenton....	44
Tabla 3.5	Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de DQO.....	45
Tabla 3.6	Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de Fenoles totales	45
Tabla 3.7	Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de COT	45
Tabla 3.8	Condiciones iniciales para la reacción con O ₃ /H ₂ O ₂	48
Tabla 3.9	Parámetros medidos después de la reacción con O ₃ /H ₂ O ₂	49
Tabla 3.10	Remoción de DBO ₅ y aumento en la relación DBO ₅ /DQO en las pruebas con O ₃ /H ₂ O ₂	52
Tabla 3.11	Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de fenoles totales	53
Tabla 3.12	Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de COT	53
Tabla 3.13	Porcentajes de remoción de COD en los controles utilizados.....	56
Tabla 3.14	Porcentajes de remoción de COD para el agua residual cruda en la prueba de biodegradabilidad OECD 301-A	56
Tabla 3.15	Porcentajes de remoción de COD para el reactivo de Fenton en los controles utilizados en la prueba de biodegradabilidad OECD 301-A.....	56
Tabla 3.16	Porcentajes de remoción de COD para el proceso O ₃ /H ₂ O ₂ en los controles utilizados en la prueba de biodegradabilidad OECD 301-A.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Representación esquemática de un proceso de biodegradación. COD: Carbono Orgánico Disuelto; t_L : Tiempo de lactancia; $t_{1/2}$: Tiempo de vida medio.	27
Figura 2.1.	Metodología Experimental.....	28
Figura 2.2.	Equipo de prueba de jarras	31
Figura 2.3.	Esquema experimental para el proceso O_3/H_2O_2	32
Figura 2.4.	Equipo utilizado para la medición de DBO.....	33
Figura 3.1.	Punto de muestreo. Influyente de laguna de oxidación.	35
Figura 3.2.	Potenciales de oxidación generados a partir del reactivo.....	37
Figura 3.3.	Generación de lodos en el reactivo de Fenton.....	39
Figura 3.4.	Remoción de DQO para distintas dosis de H_2O_2	40
Figura 3.5.	Remoción de fenoles totales para distintas dosis de H_2O_2	41
Figura 3.6.	Remoción de COT para distintas dosis de H_2O_2	42
Figura 3.7.	Cambio en la DQO con el tiempo (H_2O_2 : 1100 mg/L, DQO inicial 550 mg/L)..	43
Figura 3.8.	Cambio en la DQO con el tiempo (H_2O_2 : 750 mg/L, DQO inicial 750 mg/L)....	43
Figura 3.9.	Efecto estandarizado para la remoción de DQO.....	46
Figura 3.10.	Efecto estandarizado para la remoción de COT.	47
Figura 3.11.	Efecto estandarizado para la remoción de Fenoles totales.	47
Figura 3.12.	Proceso de O_3/H_2O_2	49
Figura 3.13.	Porcentajes de remoción de fenoles totales.....	51
Figura 3.14.	Porcentajes de remoción de COT	51
Figura 3.15.	Efecto estandarizado para la remoción de fenoles totales.....	54
Figura 3.16.	Efecto estandarizado para la remoción de COT.	54



RESUMEN

Evaluación de procesos de oxidación química: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, para incrementar la biodegradabilidad de efluentes acuosos de refinería.

La industria de la refinación del petróleo consume gran cantidad de agua produciendo grandes descargas de aguas residuales. Durante el 2008, en México se reportaron descargas de $1.33 \text{ m}^3/\text{seg}$ de aguas residuales en esta industria. (PEMEX 2008. Informe Desarrollo Sustentable). Estas descargas tienen como característica principal la presencia de un alto contenido de compuestos orgánicos, que en su mayoría son dañinos al medio ambiente y representan una problemática para las refinerías debido a la normatividad cada vez más estricta de los gobiernos, además de afectar el funcionamiento de las plantas tradicionales de tratamiento biológico; razón por la cual es necesario recurrir a tecnologías que permitan su transformación en compuestos finales inofensivos o de un impacto menor. En este sentido los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP), por sus siglas en inglés, ofrecen una posibilidad alterna que consiste en un tratamiento fisicoquímico previo al tratamiento biológico. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto dos AOP sobre el efluente final acuoso de una refinería con el fin de aumentar la biodegradabilidad de la misma. Se realizaron pruebas con el reactivo de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y con el proceso de ozonación/peróxido de hidrogeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) para establecer las mejores condiciones de reacción (dosis de reactivos y pH) en la que se obtienen las mejores remociones de: DQO, fenoles totales y COT. Las mejores relaciones, en peso, de reactivos para el reactivo de Fenton fueron $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 1:1, 1:2 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ 1:1, 2:1 donde, en el mejor de los casos, hubo remociones de 60 y 98% de DQO y 25% de mineralización, medido como COT. En el proceso de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ la variable de mayor efecto fue el pH obteniendo mejores resultados con valores de 3 y 9. En el mejor de los casos (pH 9) se obtuvo, 12, 88 y 18% de remoción en DQO, fenoles totales y COT respectivamente. Se realizaron pruebas de DBO_5 en los experimentos donde se obtuvo mejores remociones de DQO antes y después de los procesos de oxidación, lo que permitió inferir, en una primera instancia, el incremento en la biodegradabilidad medido en términos de la relación DBO_5/DQO . Se realizó una prueba de biodegradabilidad (OECD 301-A) sobre el agua que



fue tratada con las condiciones que se consideraron las mejores en cada uno de los AOP correspondiente, los resultados muestran que aunque se cumplió con los criterios de validez, la prueba no fue confiable debido a los altos porcentajes de remoción de COD por los procesos de adsorción y degradación abiótica después de haber aplicado los AOP correspondientes.



INTRODUCCIÓN

La industria de la refinación del petróleo consume gran cantidad de agua produciendo grandes descargas de aguas residuales. Durante el 2008 en México se reportaron descargas de $1.33 \text{ m}^3/\text{seg}$ de aguas residuales en esta industria. (PEMEX, 2008). Los efluentes residuales provenientes de refinería tienen como característica principal la presencia de un alto contenido de compuestos orgánicos, los cuales contienen una alta concentración de fenoles, sulfuros, nitrógeno, ácidos orgánicos, cetonas, aldehídos y polifenoles, entre otros. Estos contaminantes son dañinos al medio ambiente y representan una problemática para las refinерías debido a la normatividad cada vez más estricta de los gobiernos y a la toxicidad que daña los organismos de las plantas biológicas que tratan sus aguas residuales.

En particular los compuestos fenólicos son compuestos con alta toxicidad que ha hecho que la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA) y la Comunidad Económica Europea, los consideren como contaminantes prioritarios. Estos compuestos repercuten también sobre las plantas tradicionales de tratamiento biológico afectando su funcionamiento, por lo que es necesario recurrir a tecnologías que permitan su transformación en compuestos finales inofensivos o de un impacto menor. En este sentido los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP), por sus siglas en inglés, ofrecen una posibilidad alterna que consiste en un tratamiento fisicoquímico previo al tratamiento biológico, estos son generalmente aplicados en pequeña o mediana escala, especialmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia.

Con la finalidad de incrementar la capacidad de degradación de compuestos orgánicos que pueden afectar el funcionamiento de los actuales sistemas biológicos instalados en refinерías, este trabajo evaluó el reactivo de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y el proceso de ozonación/peróxido de hidrogeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) sobre el agua residual de una refinерía con el fin de promover cambios en sus características, que permitan la degradación biológica de manera más eficiente, mediante el aumento en la biodegradabilidad de la misma.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar el efecto de los procesos Fenton y ozonación con peróxido de hidrogeno sobre el efluente final acuoso de una refinería con el fin de aumentar la biodegradabilidad de la misma.

Objetivos particulares

- Evaluar los efectos producidos por el reactivo de Fenton y ozonación con peróxido de hidrógeno sobre la remoción de contaminantes del agua residual proveniente de una refinería.
- Evaluar el efecto de los dos procesos de oxidación sobre la biodegradabilidad medida en términos de DBO_5 /DQO y de la eliminación de COD con la prueba de biodegradabilidad OECD 301-A.
- Establecer la viabilidad de utilizar pretratamientos fisicoquímicos en refinерías para incrementar la eficiencia de sus actuales procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales mediante el incremento en la biodegradabilidad de las mismas.

CAPITULO I ANTECEDENTES

1.1 Efluentes residuales generados en refinerías

El petróleo crudo es transformado mediante procesos físicos y químicos para producir gasolinas, turbosinas, diesel, combustóleo y gas licuado, entre otros. Para llevar a cabo estos procesos se requieren grandes cantidades de agua, generando volúmenes de agua residual importantes.

El agua es contaminada debido a la actividad propia de los distintos tratamientos efectuados, desde las etapas iniciales donde se maneja una cantidad importante de materiales potencialmente contaminantes hasta la aunada con los vapores condensados, utilizados para arrastrar y separar los componentes volátiles, en todos estos procesos se producen aguas residuales.

En general los procesos específicos de refinación del petróleo en los que se generan aguas residuales son (Argáez *et al.*, 2007):

- Desalación del crudo
- Destilación del petróleo crudo
- Craqueo térmico
- Craqueo catalítico
- Alquilación
- Isomerización e
- Hidrotratamiento

Los efluentes residuales generados en las refinerías varían en su composición, en función del tipo de petróleo procesado, de las unidades de procesamiento utilizadas y de la forma en que se utilizan dichas unidades. En general, los efluentes de refinería contienen diversos compuestos como son: grasas y aceites, sulfatos, sólidos suspendidos, cianuros, compuestos nitrogenados y metales pesados como cromo, hierro, níquel, cobre, molibdeno, selenio, vanadio y zinc (Wake, 2005). Los compuestos orgánicos presentes en estos efluentes lo



constituyen los hidrocarburos (alifáticos y aromáticos), compuestos sulfurados, nitrogenados y fenoles (Petrobras, 2000).

Una parte significativa del contenido de los compuestos orgánicos no es biodegradable por procesos de tratamiento biológicos convencionales. En algunos casos, la reducción de la toxicidad y de los compuestos orgánicos no biodegradables puede lograrse por oxidación química con oxidantes comunes como permanganato, ozono o peróxido de hidrógeno. La degradación química de los compuestos orgánicos puede llevarse a cabo de varias formas:

- Degradación primaria, en la cual ocurre un cambio en la estructura del compuesto original, resultando una mejor biodegradación.
- Degradación aceptable, en la cual la degradación ocurre hasta que la toxicidad es reducida.
- Degradación última, la cual da por resultado una completa destrucción de los compuestos hasta CO_2 , H_2O y otros compuestos orgánicos.

El uso de oxidantes químicos para llegar a una mineralización completa de los compuestos orgánicos puede ser extremadamente costoso, debido a la cantidad de oxidante utilizado. En cambio, una degradación primaria o aceptable de los compuestos orgánicos se puede realizar con una cantidad menor de oxidante e integrada con un tratamiento biológico.

En este sentido los procesos de oxidación avanzada han sido utilizados como una tecnología alternativa, especialmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia.

1.2 Compuestos fenólicos

Como se mencionó los compuestos fenólicos son compuestos que se encuentran en los efluentes residuales de las refinerías. Éstos son relativamente solubles en el agua y se hallan en menor concentración que los hidrocarburos aromáticos. Los compuestos fenólicos contienen uno o más grupos hidroxilo (OH) ligados directamente a un anillo aromático. Los



más comunes son el fenol, naftol, cresol, catecol, los clorofenoles y nitrofenoles (Ahmaruzzaman *et al.*, 2005).

Los compuestos fenólicos son considerados contaminantes prioritarios debido a su alta toxicidad y baja biodegradabilidad además de ser considerados carcinógenos, mutagénicos y teratogénicos, los cuales causan irritación en la piel, y afectan la vida acuática cuando el contenido de fenol en los efluentes es mayor o igual a 1 mg/L (Veeresh *et al.*, 2005).

1.3 Métodos de remoción de compuestos fenólicos en aguas residuales industriales

La selección de un proceso de tratamiento de efluentes industriales depende de factores como son las características del efluente y la calidad requerida (Liberato, 2006). Diferentes técnicas han sido aplicadas para remover este tipo de compuestos de aguas contaminadas como son: adsorción (Lina y Juang, 2009), coagulación química (Ozbolge *et al.*, 2002), extracción por solventes (Yang *et al.*, 2006, Lazarova y Boyadzhieva, 2004), técnicas de membranas (Kujawski *et al.*, 2004), microfiltración (Wei *et al.*, 2004), ósmosis inversa (Goncharuk *et al.*, 2002, Ipek *et al.*, 2004), biodegradación (El-Naas y Makhoulouf, 2008, Buitrón *et al.*, 2005), así como la oxidación química y electroquímica (Yavuz *et al.*, 2006, Wu *et al.*, 2000).

La oxidación química es un método que ha sido utilizado comúnmente. Wu *et al.* (2000) utilizaron el ozono para el tratamiento de efluentes que contenían fenol, este proceso mostró ser favorable para removerlo en pH básico; la degradación ocurrió predominantemente de modo directo, es decir, a través de la molécula de O₃. Algunos estudios sugieren la oxidación electroquímica (Yavuz *et al.*, 2006). Durante este proceso. Los compuestos orgánicos reaccionan con oxidantes moleculares generados electroquímicamente como el H₂O₂ que se produce en cátodos, por ejemplo de grafito, a partir del oxígeno disuelto en el medio. Diferentes configuraciones de reactores electroquímicos pueden ser utilizadas. Korbahti *et al.* (2003) estudiaron la oxidación electroquímica del fenol utilizando un reactor tubular continuo de acero inoxidable, con un ánodo cilíndrico de carbono, insertado en el centro. El efecto del tiempo de residencia de la solución de fenol sintética fue evaluado. De acuerdo a los

resultados obtenidos, para una concentración inicial de 450 mg/L, densidad de corriente de 61.4 mA/cm², un tiempo de residencia de 10 y 20 minutos, la remoción de fenol fue de 56% y 78% respectivamente, por arriba de 40 min todo el fenol fue consumido. En este estudio también fue verificado que aumentando la concentración inicial a 3100 mg de fenol/L, densidad de corriente de 54.7 mA/cm², tiempo de residencia de 1.0, 1.5, 2.0 y 3.0 horas, la remoción de fenol alcanza 42%, 71%, 81% y 98% respectivamente.

Otro tipo de estudios han considerado los procesos biológicos. Jiang *et al.*, (2002) estudiaron la degradación biológica del fenol con células inmobilizadas en un reactor aerobio. El reactor fue inoculado con lodos activados y alimentado con fenol como fuente de carbono, a una tasa de 1.5 g fenol L/d. A partir del día 9 se verificó el crecimiento de gránulos microbianos formando flóculos de tamaño medio de 0.52 mm. Se verificó que partiendo de una concentración de efluente de 500 mg fenol/L, al día 32 de operación la concentración disminuyó hasta 0.2 mg fenol//L. A través de este estudio se concluyó que los gránulos microbianos inmobilizados representan una buena estrategia para biodegradar altas tasas de fenol. Hsien and Lin (2005) propusieron modelos para describir la biodegradación de efluentes fenólicos de la industria petroquímica. Los experimentos fueron realizados en un reactor de lecho fijo usando hule espuma como soporte de la biomasa. El reactor fue alimentado con efluentes residuales que contenían compuestos fenólicos, con un flujo de 3.56 L/d. La eficiencia de remoción del fenol alcanzó 94% durante el lapso de 13-14 días de operación. Felix (2005) estudio la remoción de fenoles totales de agua residual producida en refinерías de petróleo, utilizando un tratamiento de lodos biológicos. El sistema consistió en 2 reactores (R1 y R2) aerobios, inoculados con lodos de la especie *Aspergillus Níger*. Los reactores operaron de manera continua con flujo ascendente, con un volumen útil de 4.5 L, usando diferentes soportes: lana de poliamida (R1) y hule espuma (R2). Los Sistemas fueron evaluados durante 157 días, divididos en 4 fases, variando los tiempos de retención hidráulica (TRH) diferentes y la adición de glucosa. La eficiencia de remoción de fenoles fue más elevada en la segunda fase (TRH 8h, 0.5 g/L de glucosa, durante 59 días) alcanzando 70 y 80% para R1 y R2 respectivamente.



En general los procesos biológicos pueden degradar este tipo de compuestos, sin embargo los tiempos de aclimatación, así como la presencia de otro tipo de compuestos que pueden inhibir la actividad biológica, llega a ser un factor limitante en una refinería convencional.

La aplicación de un pre tratamiento fisicoquímico, que tenga como principal objetivo aumentar la facilidad de degradación de los compuestos orgánicos para ser tratado en un proceso biológico, es una alternativa que puede ser considerada.

En este sentido, cada vez más crecientemente, se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos de Oxidación Avanzada (AOP). La mayoría de los AOP puede aplicarse a la remediación y destoxificación de efluentes residuales que contienen contaminantes orgánicos, como el fenol. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos.

1.4 Procesos de oxidación avanzada (AOP)

Los AOP se realizan mediante procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$). Este radical puede experimentar distintas reacciones (ver Tabla 1.1). Es posible generarlo por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable.

Tabla 1.1 Lista de reacciones del radical HO•

Mecanismo	Reacción
• Adición	$HO\bullet + C_6H_6 \rightarrow C_6H_6 - OH$
• Transferencia de electrón	$HO\bullet + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + OH^-$
• Combinación de radical	$HO\bullet + HO\bullet \rightarrow H_2O_2$
• Abstracción de Hidrogeno	$HO\bullet + CHCl_3 \rightarrow CCl_3^- + H_2O$

Fuente: Ray *et al* (2006)

En la Tabla 1.2 se muestra un listado de las AOP clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos. Algunos AOP, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. (Doménech *et al.*, 2003; Forero *et al.*, 2005).

Tabla 1.2 Procesos de Oxidación Avanzada

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonación en medio alcalino (O₃/OH⁻). • Ozonación con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂). • Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados. • Oxidación electroquímica. • Radiólisis y tratamiento con haces de electrones. • Plasma no térmico. • Descarga electrohidráulica - Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/y supercrítica • Procesos fotoquímicos • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O₃ • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatalisis heterogénea

Fuente: Forero (2005)

Los AOP son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar una limpieza de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

La eficiencia de estos procesos se debe a que involucran una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el HO•. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O₃. La alta reactividad de los radicales HO• permite la oxidación de substratos orgánicos e inorgánicos por un mecanismo de radicales libres a altas velocidades, aún a temperaturas ambiente (López *et al.*, 1999; Chamarro *et al.*, 2001; San Sebastián and Fíguls, 2003).

La Tabla 1.3 presenta potenciales de oxidación de distintas especies, la cual muestra que después del flúor, el HO• es el oxidante más reactivo.

Tabla 1.3 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.

Especie	E ⁰ (V) @ 25°C
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Fuente: Forero (2005)

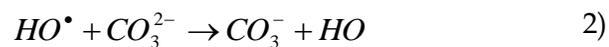
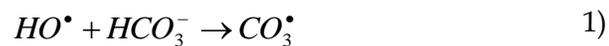
Las principales ventajas de las AOP respecto a los métodos tradicionales son que:

- Transforman y destruyen químicamente el contaminante hasta la mineralización.
- En general, no generan subproductos que requieran posterior procesamiento.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Operan en concentraciones que no son posibles de tratar con sistemas convencionales.
- Aumentan la biodegradabilidad de las aguas residuales.

La principal limitación de aplicación práctica de los AOP radica en el alto costo de los reactivos, como el O_3 , el H_2O_2 o la fuente de energía, como la radiación UV. Sin embargo debe notarse que generalmente los AOP tienen los mayores rendimientos en la destrucción de contaminantes cuando los tratamientos biológicos no son factibles.

Actualmente los trabajos de investigación se enfocan en la búsqueda de valores óptimos para los diferentes parámetros que afectan el proceso de oxidación: pH, temperatura, diseño del reactor, naturaleza y concentración del contaminante, y agentes oxidantes que puedan mejorar la reacción. Además se estudia con detalle la cinética de reacción, que generalmente es de primer orden con respecto a la concentración de radicales $HO\bullet$ y a la concentración de las especies a ser oxidadas. En la Tabla 1.4 se resume los principales resultados de investigaciones en las cuales se han utilizado AOP para el tratamiento de fenoles.

Uno de los mayores factores que gobiernan los AOP es la fracción disponible de radicales $HO\bullet$ libres, comparada con la fracción de radicales $HO\bullet$ que sufren un efecto de "secuestro". Los radicales $HO\bullet$, altamente reactivos y no selectivos, reaccionan con iones que disminuyen la reacción de oxidación principal, debido a que los productos de esas reacciones son menos reactivos. Estos iones se denominan "secuestradores" y pueden estar presentes en las aguas residuales o adicionados como reactivos. Ejemplo de estos iones son los carbonatos y bicarbonatos que reaccionan con el radical $HO\bullet$ de la siguiente forma:



Algunos estudios evalúan el efecto de diversos compuestos “secuestradores”, los cuales incluyen aniones inorgánicos, alcoholes, compuestos orgánicos naturales e inclusive el mismo H_2O_2 , sobre el proceso general de oxidación. La Tabla 1.5 muestra los principales compuestos estudiados.



Tabla 1.4 Investigaciones del tratamiento de fenoles con AOP.

Tema	Proceso utilizado	Compuesto utilizado	Parámetros estudiados	Referencia
Comparación de diferentes procesos de oxidación para degradación de fenol	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ UV UV/O ₃ UV/ H ₂ O ₂ O ₃ /UV/ H ₂ O ₂ Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Fenol	pH, constante cinética, coeficiente estequiométrico, relación óptima de oxidante/contaminante, costos	Esplugas y Giménez, 2002
Contribución de la ozonación como pretratamiento para la biodegradación del 2,4-diclorofenol en solución acuosa	O ₃	2,4-diclorofenol	TRH del reactor, COT, Dosis de O ₃ ,	Contreras <i>et al.</i> , 2003
Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂	Fenol	Relación de oxidante/contaminante y Gas/líquido en el reactor, pH.	Forero <i>et al.</i> , 2005
Influencia de los parámetros de operación en la degradación fotocatalítica de fenol en el proceso UV/TiO ₂	UV, H ₂ O ₂ /UV, TiO ₂ /UV, H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV	Fenol	pH, constante cinética, concentración de H ₂ O ₂ , Concentración inicial de fenol, dosis de TiO ₂ . intensidad de la luz UV	Chwei <i>et al.</i> , 2007
Modelado matemático de la fotooxidación del fenol: Cinética del proceso de toxicidad	UV UV/ H ₂ O ₂	Fenol	Concentración de H ₂ O ₂ , COT, constantes de velocidad de reacción, toxicidad	Primo <i>et al.</i> , 2007
Comparación de varios procesos de oxidación avanzada para la degradación de 4-cloro-2 nitrofenol	UV, H ₂ O ₂ , UV/H ₂ O ₂ , Fenton, UV/Fenton y UV/TiO ₂	4-cloro-2 nitrofenol	Constante cinética, concentración inicial de H ₂ O ₂ , concentración de Fe ²⁺ , carga de catalizador, costos.	Saritha <i>et al.</i> , 2007

Tabla 1.5 Estudios sobre los principales compuestos que causan un efecto “secuestrador”

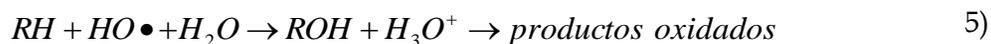
Compuestos	Observaciones
<p>Iones Cloruro y Sulfato De Laat <i>et al.</i>, 2004.</p>	<p>Se estudio el efecto de estos iones sobre la rapidez de descomposición del H₂O₂ y oxidación de compuestos orgánicos mediante el reactivo de Fenton. Los datos obtenidos demuestran que existe un efecto inhibitorio atribuido a: 1) la disminución de la generación efectiva de radicales hidroxilo por la formación de complejos cloro-Fe(III) y sulfato-Fe(III), los cuales disminuyen a su vez la generación de Fe(II) y 2) la formación de radicales inorgánicos menos reactivos (Cl₂⁻ y SO₄⁻).</p>
<p>Carbonatos y bicarbonato Parag <i>et al.</i>, 2004. Marc and Urs Von, 2006. Rivera <i>et al.</i>, 2006. Watts <i>et al.</i>, 2007.</p>	<p>Estos iones limitan la degradación de compuestos orgánicos, aún en concentraciones menores a 2 mg/L, ya que al reaccionar con el HO• la reacción en cadena se detiene. El efecto secuestrador de estos iones es más notable en medio básico (pH >8.3).</p>
<p>Peróxido de hidrogeno en exceso Pokrywiecki <i>et al.</i> 2006</p>	<p>En elevadas concentraciones el peróxido actúa por si mismo como un secuestrador, la concentración debe ser específica para cada contaminante. Esta observación concuerda con la siguiente ecuación empírica:</p> $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}\bullet \rightarrow \text{HO}_2\bullet + \text{H}_2\text{O}$ <p>Aunque el HO₂• promueve la reacción en cadena y es un oxidante efectivo por sí mismo, su potencial es mucho menor que el de el HO•. Es por eso que el H₂O₂ en exceso puede disminuir la eficiencia del proceso. La concentración debe ser optimizada para cada tipo de agua residual.</p>
<p>Ácidos húmicos y fúlvicos Parag <i>et al.</i>, 2004. Marc y Urs Von, 2006. Kochany y Lipczynska, 2007.</p>	<p>Existe un mecanismo de secuestro de radicales HO• libres, que ocurre cuando estos compuestos se encuentran en concentraciones de 8 mg/L. Estos compuestos también pueden contribuir a un aumento en la rapidez de degradación, ya que forman complejos con el Fe²⁺, los cuales reaccionan mas rápidamente con el H₂O₂</p>
<p>Alcohol terbutilico, metanol y 2-butanol Marc y Urs Von, 2006. Parag <i>et al.</i>, 2004</p>	<p>Estos alcoholes limitan la segunda etapa de la descomposición del ozono (propagación), ya que al reaccionar con el HO• la reacción en cadena se detiene. El efecto secuestrador de estos iones es más notable en un medio con pH ácido.</p>

1.4.1 Reacción de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})

El reactivo de Fenton ha sido utilizado eficientemente como un proceso químico en el tratamiento y pretratamiento de aguas residuales que contienen concentraciones elevadas de compuestos orgánicos tóxicos.

El reactivo de Fenton consiste en un sistema catalítico homogéneo en el que existe la interacción de un agente oxidante fuerte, peróxido de hidrógeno y un ión metálico, sales de hierro, en condiciones ácidas (pH 3-5). Esto permite la generación de un medio de oxidación de mayor fuerza por la generación del radical $HO\bullet$. Dichos radicales pueden reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe^{2+} (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica.

El mecanismo se resume en las siguientes ecuaciones:



La interacción con la forma reducida del hierro genera en última instancia radicales hidroxilo, aunque éstos pueden intervenir también en la oxidación directa del hierro (Ec. 8). A pH < 3 el Fe^{3+} descompone H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena:



La regeneración de la forma reducida se produce normalmente mediante la presencia de un compuesto orgánico del medio



El reactivo de Fenton genera una oxidación que se lleva a cabo por medio de un proceso de coagulación-floculación y precipitación; requiriendo de un ajuste de pH, en el que las sustancias orgánicas son removidas en dos etapas: la oxidación y la coagulación (Whan y Kyung, 2000; Neyes y Baeyens, 2003).

El reactivo de Fenton es eficaz esencialmente como pretratamiento cuando la carga orgánica del agua es superior a 500 mg/L de DQO (en corrientes más diluidas, la selectividad disminuye.) En el efluente pretratado, los compuestos orgánicos se transforman en fragmentos ácidos particularmente adecuados para un biotratamiento.

Las ventajas del método son varias: el Fe^{2+} es abundante y no tóxico, el H_2O_2 es fácil de manejar y ambientalmente benigno; no se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es relativamente sencillo. El reactivo de Fenton es también recomendado como tratamiento previo a un proceso biológico debido a que aumenta la biodegradabilidad. (Scott y Ollis., 1995, Chamarro *et al.*, 2001, Mater *et al.*, 2007, Khan *et al.*, 2009).

En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de Fe^{2+} y H_2O_2 , es decir, necesita una alta concentración de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe^{2+} puede causar condiciones para el secuestro de $HO\bullet$.

Los principales factores que tienen una influencia significativa en la eficiencia de la reacción de Fenton se describen a continuación.

1.4.1.1 pH

La aplicabilidad del reactivo de Fenton está limitada por el pH del medio, los cambios de pH sobre la reacción afectan significativamente la degradación de contaminantes. Se ha



observado que en la mayoría de los casos el valor óptimo de pH va de 3 a 3.5 (Pignatello *et al.*, 2006; Goi *et al.*, 2008; Primo *et al.*, 2008).

En valores de $\text{pH} < 3$, el Fe (III) descompone al H_2O_2 en O_2 y H_2O , formando complejos que inhiben la regeneración de Fe (II), disminuyendo de esta forma la formación de radicales $\text{HO}\cdot$ (Oliveira *et al.*, 2006). Existe también un efecto “secuestrador” de los radicales $\text{HO}\cdot$ por parte de los iones H^+ (Parag y Aniruddha, 2004a).

A valores de $\text{pH} > 3.5$ la concentración de especies libres de hierro en la solución disminuye, de hecho a pH básicos el Fe^{3+} precipita, disminuyendo la concentración de este mismo en solución, como consecuencia la concentración de especies de Fe^{2+} también disminuye, los hidróxidos de Fe^{3+} son mucho menos reactivos que el Fe^{3+} disuelto. Lo anterior reduce la eficiencia de degradación del contaminante, pero afecta considerablemente a la economía del proceso y, en el caso de corrientes concentradas, es necesario controlar el pH de forma permanente con el consiguiente consumo de reactivos, puesto que el medio tiende a acidificarse con el transcurso de la reacción. Algunos desarrollos actuales investigan la posibilidad de ampliar el intervalo de valores de pH; pero no existen aplicaciones comerciales para medio básico.

Se sabe también que el potencial de oxidación del radical $\text{HO}\cdot$ disminuye con el aumento en el pH. (Kwon *et al.*, 1999).

1.4.1.2 Cantidad de iones ferrosos

La rapidez de generación de radicales está determinada por la reacción del Fe^{2+} con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. Usualmente la rapidez de degradación se ve favorecida con el incremento en la concentración de iones ferrosos (Benitez *et al.*, 2001; Esplugas *et al.*, 2002). Es importante saber que el uso excesivo de estos incrementara la cantidad inutilizada de sales de hierro, mismas que contribuirán al contenido de sólidos disueltos totales (SDT) de la corriente del efluente.

La mejor dosis de iones ferrosos es variable para cada tipo de agua residual y está definida básicamente por tres factores (Lazcano, 2003):



1. Una concentración mínima de hierro comprendida entre 3 y 15 mg/L la cual permite que se lleve a cabo la reacción de Fenton dentro de un periodo de tiempo razonable (menos de 3h) para minimizar la concentración de los contaminantes orgánicos. La dosis óptima se debe determinar experimentalmente.
2. Una relación constante de Fe: sustrato. Típicamente una parte de Fe por 10-50 partes de sustrato, produce productos finales deseados.
3. Una alícuota adicional de Fe satura las propiedades quelantes en las aguas residuales, lo cual es necesario para compensar el efecto del hierro que es secuestrado y que es impedido para provocar la formación de radicales hidroxilo.

La dosis de hierro puede ser también expresada como una relación con respecto a la dosis de H_2O_2 ; Generalmente la relación en peso óptima de Fe con H_2O_2 es de 1:5 (Parag y Aniruddha, 2004a).

1.4.1.3 Estado de oxidación del hierro

Para la mayoría de las aplicaciones del reactivo de Fenton no es muy importante el tipo de sales de hierro que se utilicen (Fe^{2+} o Fe^{3+}) para catalizar la reacción, el ciclo catalítico se inicia rápidamente en presencia de H_2O_2 y de materia orgánica en abundancia; algunas investigaciones sugieren que debe preferirse el Fe^{2+} en la degradación de compuestos orgánicos (Kang y Hwang, 2000; Khan *et al.*, 2009).

También pueden utilizarse las sales de cloruro o sulfato de hierro, la desventaja que se les presenta cuando se utilizan las primeras, es la formación rápida de cloruros a concentraciones importantes.

1.4.1.4 Cantidad de peróxido de hidrógeno

En cuanto al peróxido, generalmente el porcentaje de degradación del contaminante es proporcional a la dosis de peróxido de hidrógeno (Kang y Hwang, 2000; Rivas *et al.*, 2001). Sin



embargo, se debe cuidar la cantidad del oxidante debido a que el peróxido de hidrogeno residual contribuye a la DQO, por tanto no se recomienda un exceso en la cantidad adicionada. Además, la presencia de peróxido de hidrógeno daña a muchos de los microorganismos (Ito *et al.*, 1998), esto afectaría la eficiencia total de la degradación, donde la oxidación de Fenton se utiliza como tratamiento previo a la oxidación biológica.

Un efecto más negativo del peróxido de hidrógeno, es que si se encuentra en grandes cantidades actúa como “secuestrador” de radicales HO• generados. Así, la dosis de peróxido de hidrógeno debe ser ajustada de tal manera que se utilice toda la cantidad adicionada presente.

Teóricamente, la relación estequiométrica molar H₂O₂/sustrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el HO•.

1.4.1.5 Concentración inicial de contaminante

Generalmente se ha observado que concentraciones iniciales de contaminantes bajas favorecen la degradación del contaminante (Coelho *et al.*, 2006; Oliveira *et al.*, 2006) sin embargo, los efectos negativos son que se puede utilizar grandes cantidades de efluente antes de que la relación de la dilución pueda ser fijada.

1.4.1.6 Tipo de buffer usado para el ajuste del pH

El tipo de buffer que puede ser utilizado también tiene un efecto en el proceso de degradación. Se ha reportado que el buffer ácido acético/acetato maximiza la eficiencia de oxidación y se minimiza para buffer de fosfato y sulfato (Benitez *et al.*, 2001). Esto se puede atribuir a la formación de complejos estables de Fe³⁺ que se forman bajo estas condiciones (Pignatello *et al.*, 2006).



1.4.1.7 Coagulación química

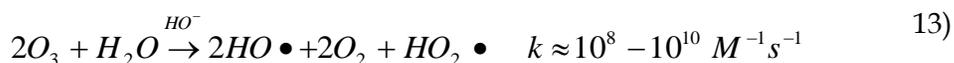
La coagulación química permite controlar, por debajo de los límites especificados, las concentraciones de SDT y de hierro soluble. Esta etapa se recomienda después de la oxidación de Fenton (Lin *et al.*, 1999).

1.4.1.8 Limitaciones

El reactivo de Fenton reduce su efectividad en compuestos como son: ácido acético, acetona, tetracloruro del carbón, cloruro de metileno, n-parafinas, ácido maleico, ácido oxálico, tricloroetano, las parafinas y los compuestos organoclorados.

1.4.2 Ozono/peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂)

El ozono es un agente oxidante fuerte ($E^\circ = +2.07 \text{ V}$) que puede reaccionar con la mayoría de las especies que contiene enlaces múltiples (como C=C, C=N, N=N, etc), pero pierde funcionalidad con compuestos que contienen un solo enlace como C-C, C-O, O-H. Esto es principalmente a que no hay un camino químico fácil para que ocurra la oxidación. El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva, ecuación (Ec.12), o de una reacción rápida y no selectiva, que se lleva a cabo con radicales, formados cuando el ozono se descompone en agua, y que se favorece en medio alcalino (Ec.13):



Las constantes de rapidez con compuestos orgánicos difieren mucho para ambos tipos de procesos, tal como se muestra en la Tabla 1.6 La primera reacción es de importancia en medios ácidos y para compuestos que reaccionan muy rápido con el ozono. La segunda

reacción puede iniciarse de distintos modos, con especies tales como HO^- , HO_2^- , $HCOO^-$, Fe^{2+} o sustancias húmicas.

Aunque la oxidación con ozono puede ser favorecida por la termodinámica (debido al alto potencial de reducción del ozono), los factores cinéticos dictarán más a menudo si es posible que el ozono oxide un contaminante en un tiempo razonable.

Tabla 1.6 Constantes de rapidez (k) en $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ del radical hidroxilo

Compuesto	k (L/mol s)	
	OH ⁻	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ -10 ¹¹	10 ⁻¹ -10 ³
Fenoles	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ -10 ¹⁰	1-10 ²
Cetonas	10 ⁹ -10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁻² -1
Alcanos	10 ⁶ -10 ⁹	10 ⁻²

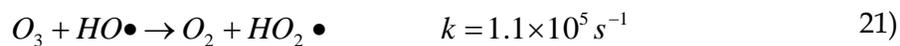
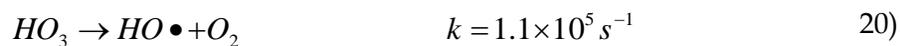
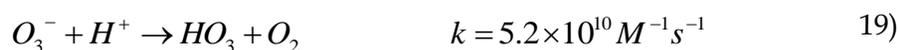
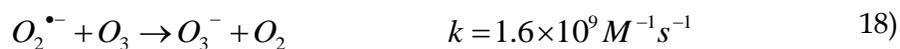
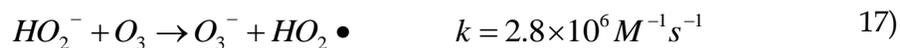
La ozonación es un buen pretratamiento para procesos biológicos y versátil para técnicas combinadas. No produce trihalometanos (THM) u otros compuestos clorados; uno de los principales problemas de otros tratamientos como la cloración o el óxido de cloro. El ozono puede producirse fácilmente *in situ* por descarga eléctrica en corriente de aire, y no deja olores ni sabores residuales. Sin embargo, para la destrucción completa de un compuesto se necesita, normalmente, una relación molar bastante alta de O₃ a contaminante (mayor que 5:1), lo cual aumenta los costos. En algunos casos la ozonación no conduce a la mineralización completa. Como las aguas tratadas no deben contener ozono residual, deben introducirse degasificadores al final, aumentando más aún el costo del proceso.

El H₂O₂ es un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable que es aplicado fácilmente al tratamiento de aguas residuales. La solución del 50% de H₂O₂ normalmente es recomendada en la aplicación de aguas residuales. La velocidad de reacción entre H₂O₂ y el agente contaminante dicta generalmente el punto donde debe ser agregado. En la última década el peróxido H₂O₂ ha surgido como una fuente alternativa para la oxidación terciaria o

avanzada; este oxidante es empleado en ausencia de catalizador para la reducción de compuestos clorados, sulfurados, aldehídos y compuestos nitrogenados, estas reacciones se efectúan de una manera rápida bajo condiciones alcalinas y a temperaturas elevadas.

La adición del H₂O₂ a los sistemas de ozonación es una de las formas más inmediatas de acelerar la descomposición del ozono y acelerar la formación de radicales HO• (Kusic y Koprivanac, 2006).

La disociación del H₂O₂ resulta en la formación del ion hidropéroxido, que ataca la molécula del ozono dando por resultado la formación de radicales hidróxilo, a través de un mecanismo en cadena (Huang *et al.*, 1993).



El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del O₃ con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales HO•, éste es provechoso principalmente en el tratamiento de compuestos que demuestran poco o nada de reactividad hacia el ataque molecular del ozono. El proceso es rápido y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb). El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos como el MTBE, cianuros, tricloroetileno, urea, bencenos sustituidos y colorantes sintéticos. (Chen *et al.*, 2008; Hu *et al.*, 2008; Kepa *et al.*, 2008; Yasunaga y Hirotsuji, 2008; Wu y Ng, 2008)



Las ventajas de este proceso incluyen:

- Eficacia y velocidad de degradación elevadas.
- Puede utilizarse para degradar en su totalidad los compuestos orgánicos.
- Tecnología conocida y fácil de automatizar.

Los principales factores que tienen una influencia significativa en la eficiencia en este proceso se describen a continuación

1.4.2.1 pH

Los cambios de pH afectan de forma significativa la eficiencia del proceso. Aunque la descomposición del ozono se favorece en condiciones alcalinas, se ha observado generalmente que valores de pH cerca del neutro favorecen la degradación de contaminantes. Esplugas *et al.* (2002) realizaron estudios sobre una solución de fenol, reportando que con un pH de 6.8 se logró remover 93.4% del contaminante que fue fenol. Kepa *et al.* (2008) estudiaron el efecto del O_3/H_2O_2 para remover cianuros del agua obteniendo mejores resultados con un pH de 7.

A valores de pH alcalinos la solubilidad del O_3 en el agua se reduce, disminuyendo así la eficiencia del proceso. Además la acción "secuestradora" de $HO\cdot$ de los iones como el bicarbonato y carbonato comienza a hacerse presente.

1.4.2.2 Concentración inicial de H_2O_2

La concentración inicial de H_2O_2 afecta la rapidez de reacción. Se ha reportado que la eficiencia en promedio se mejora cuando se utilizan mayores cantidades de H_2O_2 . Esto haría que el proceso sea económicamente más atractivo que si se utilizara O_3 en mayor cantidad. Se ha reportado que con concentraciones por debajo de 6.2 mM se puede remover de manera eficiente fenol en agua sintética e industrial (Esplugas *et al.*, 2002; Forero *et al.*, 2005;).



Sin embargo deben realizarse estudios de laboratorio para determinar la dosis óptima de H_2O_2 . Se ha divulgado que altas concentraciones de H_2O_2 puede inhibir la reacción debido al proceso de “secuestro” de radicales (Pokrywiecki et al. 2006; Rosenfeldt *et al.*, 2006).

1.4.2.3 Tiempo de contacto y área interfacial

Se recomienda maximizar el tiempo de contacto y el área interfacial disponible. Aunque se ha divulgado que las columnas de aerosol son más benéficas comparadas con las comúnmente utilizadas (columnas de burbujas o los reactores con mezclado), se necesitan probar las eficiencias en grandes cargas de efluente antes de que se pueda establecer una conclusión definida. De Traversay *et al.*, (2001) reportaron que el uso de mezcladores estáticos puede dar excelentes índices de absorción del ozono y también un buen mezclado líquido-gas.

1.4.2.3 Temperatura de operación

El efecto de la temperatura se ve reflejado en la constante de rapidez de reacción y en la variación de la solubilidad del ozono. La temperatura es inversamente proporcional a la solubilidad del ozono, de tal modo que la cantidad de ozono disponible para la reacción disminuye con un incremento en la temperatura, lo cual puede dar lugar a una disminución en la degradación del contaminante.

En general las siguientes consideraciones son importantes para la utilización del $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ como proceso de oxidación avanzada.

- El proceso será particularmente de provecho para contaminantes que demuestren menos reactividad hacia el ataque molecular del O_3 .
- El diseño del reactor debe aumentar la utilización del O_3 .

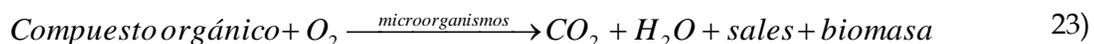


- Las condiciones de operación para lograr una eficiencia máxima consideran: un pH cerca del neutro, concentraciones óptimas del H₂O₂ y del O₃ (dependen principalmente de la naturaleza de la corriente y estas son establecidas con estudios preliminares), bajas concentraciones iniciales del contaminante y tratamientos previos para disminuir la concentración de “secuestradores” de radicales.

1.5 Aspectos generales sobre la Biodegradación

1.5.1 Biodegradación

La biodegradación es el proceso mediante el cual los microorganismos transforman los compuestos orgánicos, la mayoría de las veces en productos menos tóxicos que los compuestos originales. La biodegradación puede ser “primaria” y conducir a simples alteraciones estructurales del compuesto, o bien implicar su conversión a productos inorgánicos de bajo peso molecular y constituyentes celulares, en cuyo caso se denomina “biodegradación última” o “mineralización” (OECD, 1992; Vázquez y Beltrán, 2004; ecuación 23).



1.5.2 Biodegradabilidad

La biodegradabilidad ha sido definida como la capacidad intrínseca de una sustancia a ser transformada en una estructura química más simple por vía microbiana, dicha transformación implica un proceso mediante el cual el microorganismo modifica dicha sustancia que ha absorbido previamente, para dar posteriormente productos que pueden ser excretados o reabsorbidos (Ottenbrite y Albertsson, 1992; Lazcano *et al.*, 2003). Para su evaluación se han diseñado una serie de pruebas, las cuales buscan cuantificar el grado de



persistencia de estructuras químicas en ambientes naturales o industriales. En general, consiste en la incubación de la sustancia problema en un medio mineral con los microorganismos más convenientes bajo condiciones ambientales controladas, durante un lapso determinado de tiempo (generalmente 28 días) y mantener el seguimiento de la biodegradación usando la técnica analítica más adecuada (Zargorc-Končan, 1999).

Las pruebas de biodegradabilidad más utilizadas a nivel internacional son las publicadas expedidas por parte de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE). De ellas se deriva la mayoría de los métodos estandarizados por la Organización Internacional de Normalización (ISO), por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) y por la Oficina Europea de Sustancias Químicas (ECB) (Vázquez y Beltrán, 2004).

En el esquema establecido por el Programa de Evaluación de Productos Químicos de la OCDE, la biodegradabilidad de una sustancia se determina utilizando tres niveles sucesivos de ensayo: las pruebas de biodegradabilidad inmediata, de biodegradabilidad intrínseca y de simulación (OCDE, 1992). En la Tabla 1.7 se muestran las pruebas que la OCDE ha propuesto para cada nivel de evaluación, así como las pruebas ISO, US-EPA y ECB correspondientes.



Tabla 1.7 Pruebas de biodegradabilidad normalizadas por parte de la OECD y su correspondencia con pruebas ISO, US-EPA y ECB

Descripción	OECD	ISO	US-EPA	ECB
Pruebas de biodegradabilidad inmediata				
Pruebas AFNOR modificada - pérdida de COD	301A	7827	835.3110	C.4-A
Prueba de Sturm modificada - desprendimiento de CO ₂	301B	9439	835.3110	C.4-C
Prueba MITI I modificada	301C	-	835.3110	C.4-F
Prueba en frasco cerrado	301D	10707	835.3110	C.4-E
Prueba modificada de detección de la OECD - pérdida de COD	301E	7827	835.3110	C.4-B
Prueba de respirometría manométrica	301F	9408	835.3110	C.4-D
Prueba de desprendimiento de CO ₂ en recipientes cerrados	310	14593	835.3110	-
Pruebas de biodegradabilidad intrínseca				
Prueba SCAS modificada	302A	9887	835.3210	C.12
Prueba de Zahn-Wellens modificada	302B	9888	835 3200	C.9
Prueba MITI II modificada	302C	-	-	-
Prueba CONCAWE	302D	-	-	-
Pruebas de simulación				
Prueba de simulación de tratamiento aerobio con unidades de lodos activados	303A	11733	-	C.10
Prueba de simulación de tratamiento aerobio con biomasa fija	303B	-	-	-
Prueba de biodegradabilidad intrínseca en suelos	304A	14239	835 3300	-
Prueba de biodegradabilidad en agua marina	306	-	835 3160	-
Prueba de transformación aerobia y anaerobia en suelos	307	-	-	C.23
Prueba de transformación aerobia y anaerobia en sedimentos acuáticos	308	-	-	C.24
Prueba de mineralización aerobia en agua superficial	309	145592-1	-	-
Prueba de producción de biogás a partir de lodo anaerobio diluido	311	11734	-	-

Fuente: Vázquez y Beltrán, 2004

Inicialmente se lleva a cabo una prueba de biodegradabilidad inmediata, con la finalidad de clasificar las moléculas en la categoría “fácilmente biodegradable” o no. Las condiciones experimentales de las pruebas inmediatas restringen al máximo las posibilidades de que la biodegradación suceda, razón por la cual se considera que un resultado positivo indica la biodegradabilidad de la sustancia en la mayoría de los medios naturales y de los sistemas de tratamiento.

Si el resultado de la prueba de biodegradabilidad inmediata es negativo, se procede a realizar una prueba intrínseca. Estas pruebas utilizan condiciones experimentales más favorables a la degradación, por lo que un resultado positivo implica que la sustancia es intrínsecamente biodegradable bajo las condiciones empleadas, aunque no necesariamente en el medio natural. Por otra parte, un resultado negativo indica muy probablemente la persistencia ambiental de la sustancia.

Finalmente, si la sustancia muestra una biodegradabilidad mediocre en una prueba intrínseca, se llevan a cabo pruebas de simulación. Tales pruebas tienen como objetivo estudiar su comportamiento en sistemas de tratamiento o medios naturales relevantes, para lo cual debe contarse con un cierto conocimiento de la distribución de la sustancia en los diferentes compartimientos ambientales (agua, suelos, etc.). Si el resultado de la prueba de simulación pertinente es a su vez negativo, se presume que la sustancia persiste en el ambiente y que puede considerársele sujeta a restricciones en cuanto a su esquema de producción o comercialización; así mismo, suele exigirse la búsqueda de compuestos sustitutos para un cierto uso (Kaiser, 1998).

1.5.3 Las pruebas de biodegradabilidad inmediata.

La OCDE ha normalizado varias pruebas de biodegradabilidad inmediata. El principio general de estas pruebas es la incubación aerobia estática, o por lote, de una cantidad reducida de biomasa en un medio mineral, a pH neutro y a una temperatura entre 20 y 25°C. La sustancia en estudio se añade a una concentración definida, como única fuente de carbono y energía. El inóculo consiste en una población microbiana natural que no haya sido expuesta al compuesto de prueba.



Estas pruebas pueden aplicarse a una gran variedad de compuestos, debido a que se basan en el seguimiento de parámetros directos y no específicos a la molécula que se estudia, como el Carbono Orgánico Disuelto (COD), o bien de parámetros indirectos correlacionados con la mineralización de la molécula, como la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) o la producción de CO₂. Simultáneamente a la prueba se corren varios testigos, que aseguran que los resultados no se deben a una degradación abiótica, a la transformación física de la molécula por adsorción, a la toxicidad de la sustancia o a una actividad deficiente del inóculo; ésta última se evalúa con moléculas de referencia fácilmente biodegradables, tales como la anilina o el acetato de sodio. Los resultados de los ensayos respirométricos se corrigen con la respiración endógena del inóculo, la cual se mide en ausencia de la sustancia de prueba.

El nivel límite de biodegradación exigido por estas pruebas es una disminución del 70% cuando se monitorea el COD, y del 60% de la Demanda Teórica de O₂ (ThO₂) o de la Producción Teórica de CO₂ (ThCO₂) cuando se trata de pruebas respirométricas, valores que deben alcanzarse en un período de 28 días. ThO₂ y ThCO₂ se calculan a partir de la estructura química de la molécula considerando una biodegradación total de la misma (OCDE, 1992). Para un resultado positivo, y a excepción de la prueba MITI I (301 C), los niveles límite de biodegradación deben además alcanzarse en los diez días que se suceden al final de la fase de latencia, la cual se define arbitrariamente como el tiempo necesario para alcanzar una biodegradación del 10%. El nivel máximo de biodegradación presentado al cabo de 28 días, la duración de la fase de latencia (t_l) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$), definido como el tiempo transcurrido para obtener una biodegradación del 50%, se reportan como resultado de las pruebas. La obtención de estos parámetros está representada en la Figura 1.1



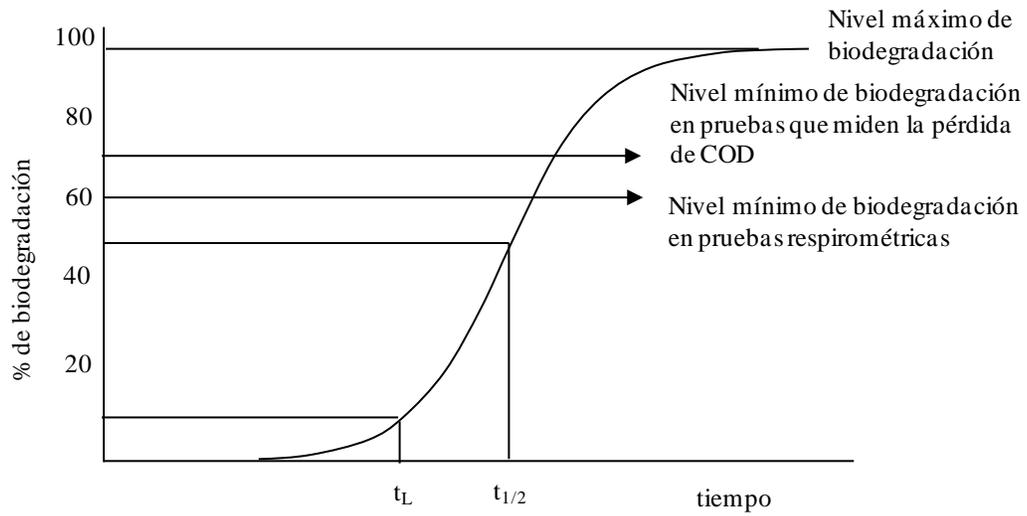


Figura 1.1. Representación esquemática de un proceso de biodegradación. COD: Carbono Orgánico Disuelto; t_L : Tiempo de lactancia; $t_{1/2}$: Tiempo de vida medio.

CAPITULO II

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A continuación se describe la metodología experimental general para cumplir con los objetivos propuestos.

El agua residual cruda se analizó antes y después de aplicar los tratamientos con $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, cuyas condiciones experimentales se realizaron siguiendo un diseño experimental establecido. Tomando como principal parámetro el aumento en la relación DBO_5/DQO , son definidos las mejores condiciones experimentales de los tratamientos $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Una vez establecidas estas condiciones, agua residual cruda fue tratada con los procesos de oxidación para después evaluar la biodegradabilidad con la prueba normalizada OECD 301-A “Disminución de Carbono Orgánico Disuelto”. La Figura 2.1 resume las principales actividades que se llevaron a cabo en el trabajo experimental.



Figura 2.1. Metodología Experimental

2.1 Agua Residual Cruda

Las muestras recolectadas en 3 sesiones fueron tomadas en el influente de la laguna de oxidación de la refinería Miguel Hidalgo, ubicada en Tula, Hidalgo. En cada una de las sesiones se recolectaron aproximadamente 30 L en recipientes de plástico, una vez llevadas al laboratorio estas fueron guardadas en un cuarto frío a 4°C.

La caracterización de la muestra se realizó utilizando los métodos listados en la Tabla 2.1, en donde se incluye la referencia de las técnicas basadas en las normas técnicas, mismas que son descritas en el Anexo 1, así como los equipos utilizados.

Tabla 2.1 Métodos utilizados para el análisis del agua

Parámetro	Determinación
DBO ₅	NMX-AA-028-SCFI-2001*. BOD meter 2173B HACH
DQO	NMX-AAA-030-SCFI-2001
COT	Analizador de Carbono Orgánico Total COT Shimadzu TOC V-SCN
NO ₃ ⁻	ISO 7890/1 Kit Merck, NOVA Spectroquant Nova 60 Merck
NO ₂ ⁻	EPA 354.1 Kit Merck, NOVA Spectroquant Nova 60 Merck
NTK	NMX-AAA-026-SCFI-2001
NH ₄ ⁺	EPA 350.1 Kit Merck, NOVA Spectroquant Nova 60 Merck
Fenoles	EPA 420.1 Kit Merck, NOVA Spectroquant Nova 60 Merck
pH	Medidor de pH marca Orión 210a y electrodo de pH

* Recolección, preservación y almacenamiento de muestras.

2.2 Diseño Experimental

El diseño experimental desarrollado es un factorial de 3^2 . Este diseño fue planteado para medir la influencia de la cantidad de reactivos y pH sobre la remoción de DQO, fenoles totales, COT y la relación DBO_5/DQO .

Los niveles para los factores en el reactivo de Fenton fueron:

- H_2O_2/DQO : 0.5, 1.0 y 2.0
- H_2O_2/Fe^{2+} : 1.0, 2.0 y 4.0

Los niveles para los factores en el proceso de O_3/H_2O_2 fueron:

- H_2O_2/DQO : 0.5, 1.0 y 2.0
- pH: 3.0, 8.0 y 9.0

2.3 Reactivo de Fenton

La reacción de Fenton se efectuó en un equipo de prueba de jarras Phipps & Bird modelo PB-700 (Figura 2.2) que cuenta con 6 recipientes con una capacidad de 2 L cada uno, el Fe^{2+} y H_2O_2 fueron agregados en las formas $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y H_2O_2 al 30% v/v (Ambos J.T. Baker grado reactivo). La reacción se lleva a cabo principalmente en medio ácido por lo que el pH de la muestra original fue ajustado a 3 con H_2SO_4 3N. En una primera etapa tanto el Fe^{2+} como el H_2O_2 fueron agregados al agua residual cruda (2L) mientras se mantuvo una velocidad de agitación de aproximadamente 100 rpm durante un minuto, esta etapa permite el mezclado de ambos reactivos. Posteriormente la velocidad se disminuyó a 30 rpm hasta alcanzar una hora de mezclado, esta etapa favorece la formación de flóculos. La reacción se detiene elevando el pH (aproximadamente a 10) con una solución de NaOH 1M. El lodo generado se dejó sedimentar durante 1 hora. El agua tratada fue analizada de acuerdo a los métodos mencionados en la Tabla 2.1, considerando como parámetros clave la DQO, los fenoles totales y el COT. Las concentraciones iniciales de H_2O_2 y Fe^{2+} fueron variables del proceso.





Figura 2.2. Equipo de prueba de jarras

2.4 Ozono/ Peróxido de hidrógeno

En el proceso de O_3/H_2O_2 se utilizó un generador de O_3 marca Ikal-ha modelo 1000-L que proporciona una producción máxima teórica de 1000 mg/h. En la Tabla 2.2 se presentan las características del ozonador.

Tabla 2.2 Características del Ozonador

Modelo	Ikal-ha 1000-L
Requerimientos eléctricos	110 V
Tamaño de la unidad	30 X 23 X 12 cm
Producción	0- 1.0 g / h

El flujo de oxígeno alimentado al ozonador fue de 1.5 L/min; la medición de flujo se realizó con un rotámetro marca Gilmont con un intervalo de medición de 0 a 0.42 L/h. La producción fue de aproximadamente 343 mg/h de O_3 , esto de acuerdo a la elaboración de una curva de operación del ozonador (Ver Anexo 2). El O_3 generado se introdujo dentro del reactor por medio de un difusor de aire que se localiza en el fondo. El reactor, herméticamente cerrado y con un volumen útil de 4 L, cuenta con entradas necesarias para adicionar el H_2O_2 y medir el pH así como una salida que posteriormente pasa a una trampa de O_3 , solución de KI al 2% en peso. Ver Figura 2.3.

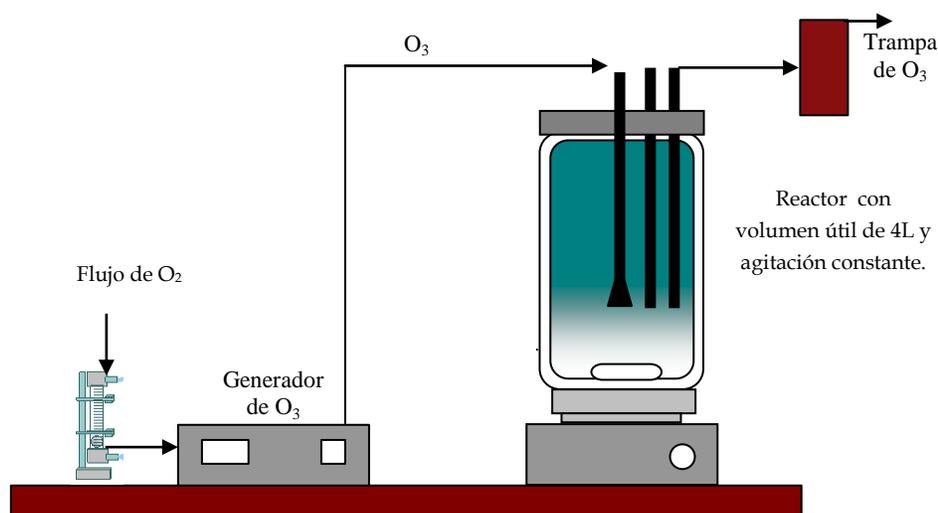


Figura 2.3. Esquema experimental para el proceso O₃/H₂O₂

Inicialmente 2L de agua residual cruda fueron utilizados, el H₂O₂ (al 30% v/v, J.T. Baker grado reactivo) fue suministrado por una de las entradas con las que cuenta el reactor, en seguida se suministró el O₃ durante 3 horas. El pH fue ajustado con H₂SO₄ 3N y con NaOH 1M. Tanto el pH como la concentración inicial de H₂O₂ fueron variables del proceso. Los parámetros: DQO, fenoles totales y COT fueron medidos antes y después del proceso de oxidación.

2.5 Biodegradabilidad

La relación DBO₅/DQO ha sido utilizada para representar la biodegradabilidad de agua que contienen compuestos orgánicos (Mater *et al.*, 2007, Bacardit *et al.*, 2006, Fulya y Tülay, 2005). En este trabajo se infirió en una primera estancia si la o las sustancias a depurar eran biodegradables, medianamente biodegradables o difícilmente biodegradables de acuerdo a los siguientes criterios (Lazcano *et al.*, 2004):

DBO ₅ /DQO > 0.7	Fácilmente biodegradable
0.5 < DBO ₅ /DQO < 0.7	Medianamente biodegradable
DBO ₅ /DQO < 0.5	Difícilmente biodegradable

La DBO_5 fue medida con el aparato manométrico modelo 2173B manufacturado por HACH Company (Figura 2.4). La preparación de muestras y procedimiento para llevar a cabo la medición se detalla en el Anexo 1. Este parámetro fue calculado en las muestras de agua cruda y en las que se tuvieron mejores porcentajes de remoción, principalmente en lo que se refiere a la DQO, después de cada experimento.



Figura 2.4. Equipo utilizado para la medición de DBO.

Los valores de la relación DBO_5/DQO fue un criterio utilizado para la selección de las muestras de agua tratada que fueron sometidas a la prueba de biodegradabilidad normalizada OECD 301-A “Disminución de Carbono Orgánico Disuelto”

El estudio de la biodegradación fue realizado empleando botellas Winkler y una incubadora orbital Vichy, Modelo Bagi 6090, la cual proporciona condiciones de temperatura y agitación controlada en ausencia de luz. Se utilizaron como fuente de inóculo lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales de CU.

Una vez iniciado el estudio, cada 7 días y durante los 28 días que dura la prueba, se realizaron determinaciones de Carbono Orgánico Disuelto (COD) y Oxígeno Disuelto (OD) utilizando un equipo marca Shimadzu modelo TOC-VCSN y un Oxímetro WRT modelo 197-S, respectivamente. La metodología detallada de la prueba de biodegradabilidad se encuentra descrita en el Anexo 3. La Tabla 2.3 presenta la descripción de las botellas

utilizadas en la prueba de biodegradabilidad así como el número de botellas utilizadas, acumulando un total de 22 botellas.

Tabla 2.3 Composición de las soluciones preparadas para el estudio de biodegradabilidad

Número de botellas	Solución	Composición por botella
1	Control de procedimiento	1.5 mL de acetato de sodio 30 mL de inóculo 268.5 mL de medio mineral
1	Control de inóculo	30 mL de inóculo 270 mL de medio mineral
2 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 2 O ₃ /H ₂ O ₂ 1 Agua cruda	Sustancia de prueba	30 mL de inóculo 100 mL de la sustancia de prueba 170 mL de medio mineral
2 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 2 O ₃ /H ₂ O ₂ 1 Agua cruda	Control de toxicidad	1.5 mL de acetato de sodio 30 mL de inóculo 100 mL de sustancia de prueba 168.5 mL de medio mineral
2 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 2 O ₃ /H ₂ O ₂ 1 Agua cruda	Control de adsorción	30 mL de inóculo 100 mL de sustancia de prueba 169.6 mL de medio mineral 0.4 mL de HgCl ₂
2 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 2 O ₃ /H ₂ O ₂ 1 Agua cruda	Control de degradación abiótica	100 mL de sustancia de prueba 199.6 mL de medio mineral 0.4 mL de HgCl ₂

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Agua Residual Cruda

En términos descriptivos generales, puede decirse que el agua residual generada en la refinería consiste principalmente de dos etapas: la separación de grasas y aceites, y la oxidación de materia orgánica que se lleva a cabo por medio de un sistema lagunar. El agua parcialmente tratada, es posteriormente enviada a la PTAR que se encuentra fuera de la refinería. Las muestras recolectadas en 3 sesiones fueron tomadas en el influente de la laguna de oxidación (Figura 3.1).



Figura 3.1. Punto de muestreo. Influyente de laguna de oxidación.

De acuerdo a lo reportado por la refinería, la concentración de metales a la salida del sistema lagunar se encuentra por debajo de los niveles en los que se puede presentar efectos inhibitorios en organismos heterótrofos (Metcalf y Eddy, 2002), aun cuando no exista remoción de metales en el sistema lagunar puede descartarse que existen efectos negativos sobre la biodegradabilidad del efluente debido a la presencia de metales.

La Tabla 3.1 muestra las características del agua residual recolectada. El análisis de los parámetros fue realizado de acuerdo a los métodos descritos en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Tabla 3.1 Características del agua residual cruda (mg/L, excepto pH).

Parámetro	Muestreo		
	1	2	3
pH	7.8	7.5	8.1
NO_2^-	0.1	1.5	0.8
NO_3^-	4.5	7.8	10.5
NH_4^+	8.4	15.2	16.5
NTK	65.4	49.6	75.8
Fenoles totales	15	12	18
COT	186	265	203
DQO	550	601	589
DBO ₅	320	335	380
DBO ₅ /DQO	0.58	0.55	0.64

De forma general puede decirse que las características del agua residual cruda se mantienen con una variación mínima entre muestreos. El pH de las muestras es básico y existe la presencia de compuestos fenólicos, mismos que pueden ser una limitante para el tratamiento de estos efluentes. Trabajos previos en el grupo de investigación confirmaron que en las lagunas de oxidación hay poca o nula remoción de este tipo de compuestos.

Debido a que $0.5 < DBO_5/DQO < 0.7$ se puede inferir en que las muestras de agua residual son medianamente biodegradables. En este trabajo se plantea aumentar la capacidad de oxidación de las lagunas mediante el aumento en la biodegradabilidad del efluente por medio de un pretratamiento de oxidación avanzada como lo son el H_2O_2/Fe^{2+} y O_3/H_2O_2 .

3.2 Reactivo de Fenton

Las relaciones de reactivos fueron establecidas de acuerdo a resultados obtenidos por Lazcano *et al.*, (2004) donde trataron efluentes de refinería obteniendo mejores remociones de DQO con las relaciones másicas H_2O_2/Fe^{2+} de 1/2 y 1/1 y de H_2O_2/DQO de 2/1 y 1/1.

Como una forma de corroborar las relaciones utilizadas, se midió el potencial de óxido reducción que se generaba simulando la reacción de Fenton en agua destilada variando la concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 en el intervalo de relaciones másicas de reactivos que se plantea para el estudio. La Figura 3.2 presenta los resultados obtenidos de las pruebas, en las que se midió el potencial generado con tres distintas cantidades de H_2O_2 (100, 300 y 600 mg/L), variando la cantidad de Fe^{2+} . Después de los 300 mg/L de Fe^{2+} las medidas de potencial fueron demasiadas inestables debido a los sólidos suspendidos generados, que son atribuidos a los compuestos formados por el Fe^{3+} , por lo que resultados mayores a estas concentraciones no fueron presentados.

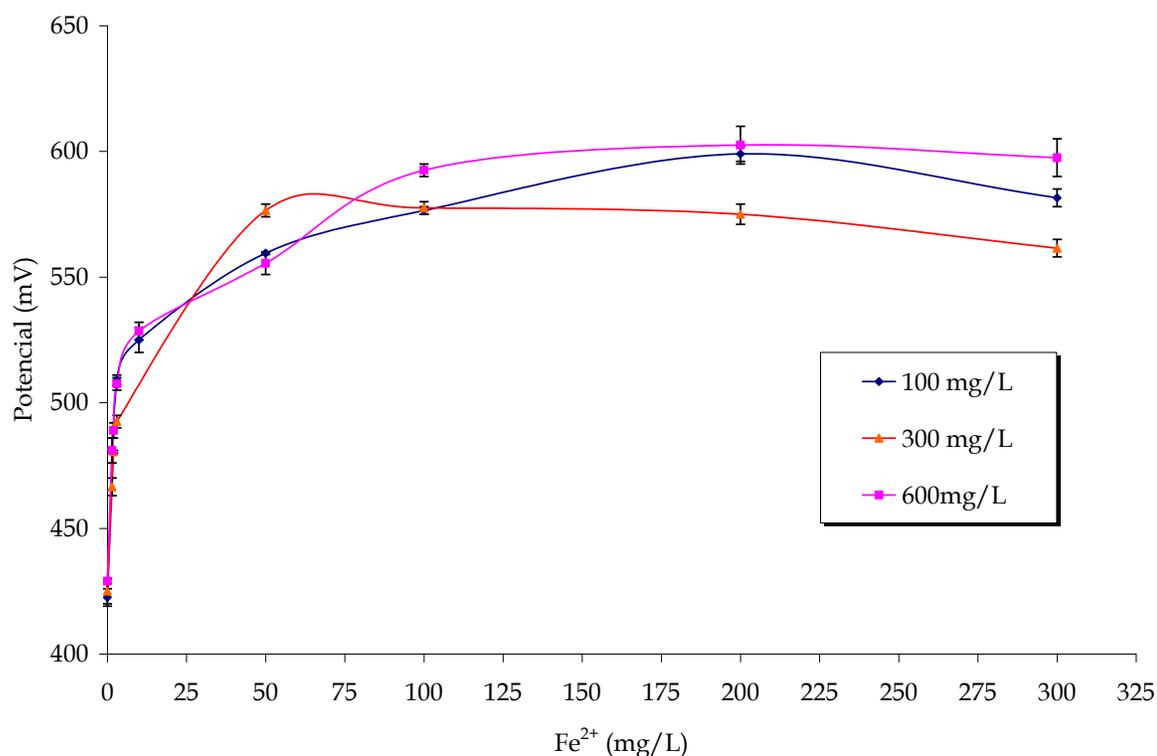


Figura 3.2. Potenciales de oxidación generados a partir del reactivo de Fenton en agua destilada

Este experimento permitió confirmar las cantidades de reactivos que se utilizarían para el reactivo de Fenton ya que se probó que las relaciones establecidas en el diseño experimental pueden generar más del 90% del potencial de oxidación máximo (aproximadamente 600 mV) que se puede generar con estas condiciones experimentales.

De acuerdo a lo anterior, la Tabla 3.2 resume las concentraciones iniciales de reactivos que se utilizaron para llevar a cabo la reacción de Fenton. Cabe mencionar que en los experimentos realizados se incluyeron concentraciones mayores a 300 mg/L de Fe^{2+} para mantener las relaciones de reactivos establecidas en el diseño experimental y tomando en cuenta que el Fe^{2+} no sólo promueve la generación de radicales $HO\bullet$ si no que también remueve, por medio de la floculación, materia orgánica (Rodríguez *et al.*, 2006). Los experimentos fueron realizados y analizados por duplicado. Cabe mencionar que de acuerdo al diseño experimental establecido la cantidad de reactivos es fijada tomando como referencia la DQO del agua cruda por lo que es necesario ajustar dicha cantidad en cada una de las muestras recolectadas.

Tabla 3.2 Condiciones iniciales para la reacción de Fenton

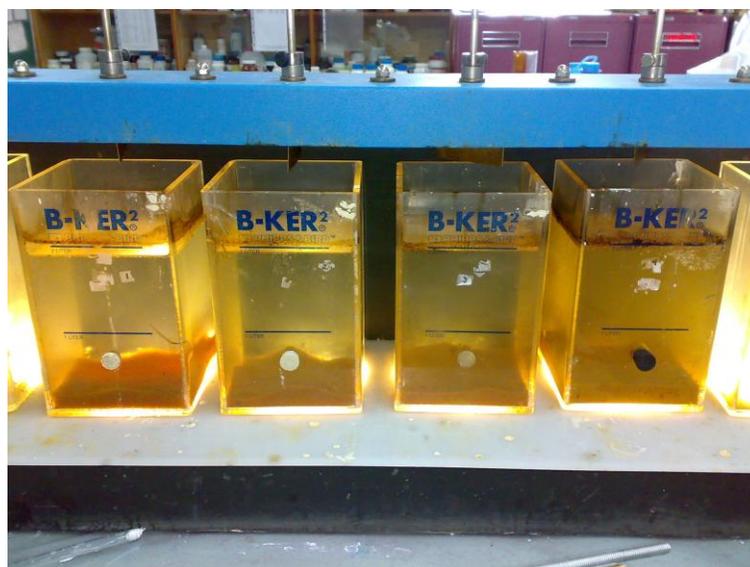
Muestra de agua cruda	No. de Experimento	H_2O_2/DQO	H_2O_2/Fe^{2+}	Concentración (mg/L)		
				DQO	H_2O_2	Fe^{2+}
1	F1	0.5	4	550	275	69
	F2	0.5	2	550	275	138
	F3	0.5	1	550	275	275
2	F4	1	4	601	600	150
	F5	1	2	601	600	300
	F6	1	1	601	600	600
3	F7	2	4	589	1180	295
	F8	2	2	589	1180	590
	F9	2	1	589	1180	1180

Definidas las relaciones de reactivos, la reacción de Fenton se llevó a cabo de acuerdo a la metodología experimental planteada. La Tabla 3.3 presenta los valores de los parámetros de interés obtenidos después de la reacción.

Tabla 3.3 Parámetros medidos después de la reacción de Fenton.

No. de Experimento	Concentración (mg/L)		
	DQO	Fenoles totales	COT
F1	348	3.7	175
F2	362	3.8	165
F3	379	5.6	169
F4	335	1.0	230
F5	310	1.2	203
F6	295	2.9	215
F7	260	0.4	165
F8	252	0.6	147
F9	230	1.5	153

De acuerdo a los resultados puede decirse que el aumento de Fe^{2+} , para una misma cantidad de H_2O_2 , no refleja una disminución significativa en el valor de los parámetros analizados: DQO, fenoles totales y COT. Sin embargo es necesario tomar en cuenta que el aumento de Fe^{2+} se vio reflejado en la generación de lodos. La Figura 3.3 muestra la generación de lodos atribuido a la formación de hidróxidos de hierro. Se puede observar que el incremento en la cantidad de Fe^{2+} es proporcional a la cantidad de lodos generados, estos llegaron a ocupar aproximadamente 15% del volumen total cuando la concentración de Fe^{2+} inicial fue la más alta (1180 mg/L). Éste factor puede ser un factor limitante

**Figura 3.3.** Generación de lodos en el reactivo de Fenton

El efecto del H_2O_2 fue diferente al del Fe^{2+} , las siguientes figuras muestran el efecto del H_2O_2 en la remoción de DQO, Fenoles y COT.

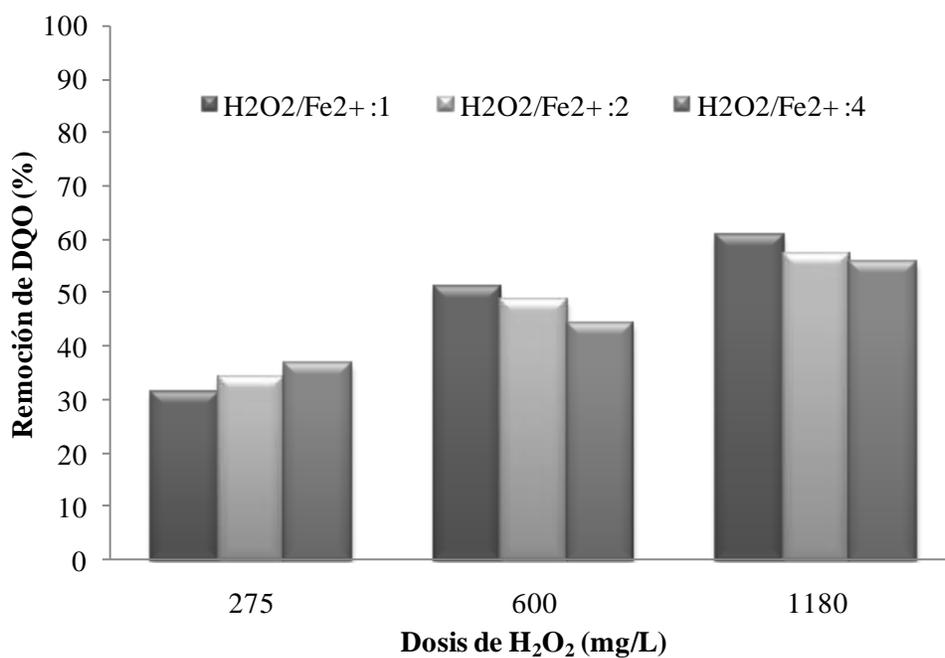


Figura 3.4. Remoción de DQO para distintas dosis de H_2O_2

La Figura 3.4 muestra la remoción de materia orgánica, medida como DQO, al incrementar la dosis de H_2O_2 . Se puede observar que la relación de reactivos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$: 1/1 es la más favorable para remover DQO, sin embargo esto no se cumple cuando la dosis de H_2O_2 es de 275 mg/L. Teóricamente la relación estequiométrica H_2O_2 /sustrato debe ser mayor a 2 cuando se usa el reactivo de Fenton para la destrucción de compuestos solubles, si se referencia el valor inicial de COT como sustrato, puede decirse que la cantidad de H_2O_2 en este experimento y con menores cantidades de H_2O_2 no es la suficiente para garantizar la oxidación de materia orgánica. De acuerdo a la Figura 3.4 podría establecerse que el aumento en la dosis inicial de H_2O_2 , manteniendo las relaciones estudiadas de Fe^{2+} , es proporcional a la remoción de DQO por que la cantidad de oxidante presente en el sistema de reacción es mayor para la misma concentración inicial de materia orgánica. Sin embargo, al realizar un experimento partiendo de 2200 mg/L y 550 mg/L de Fe^{2+} , esto es una relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 4:1, la remoción de DQO disminuyó a 45%. Tendencias similares para el efecto de la variación

inicial de H_2O_2 han sido observadas (Dionysiou *et al.* 2004, Pokrywiecki *et al.* 2006), la disminución en la remoción DQO es atribuido a que en altas concentraciones, el H_2O_2 causa por sí mismo un efecto de secuestro de radicales $\text{HO}\cdot$.

De acuerdo a los resultados puede establecerse entonces que para este tipo de efluentes las condiciones en las que se remueve mayor cantidad de DQO son $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ 2:1, 1:1 y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 1:1, 1:2 y 1:4.

Las condiciones iniciales de reactivo que removieron mayor DQO fueron favorables para la remoción de fenoles totales, en las que se removió hasta un 97%, lo mismo se puede decir del porcentaje de mineralización, reflejados con los valores de COT, que alcanzó hasta un 27% (Figura 3.5 y Figura 3.6).

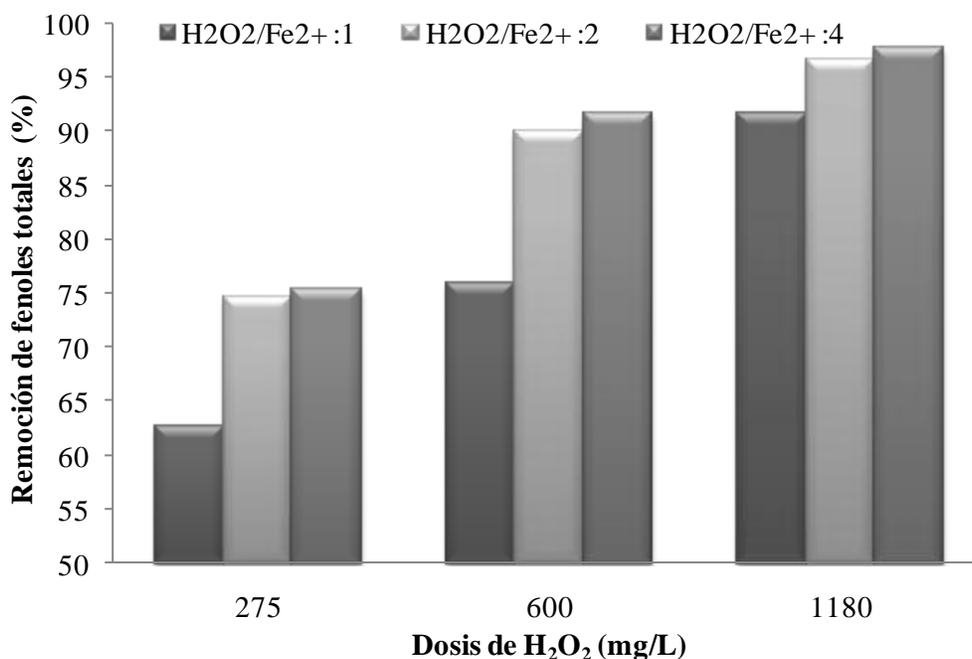


Figura 3.5. Remoción de fenoles totales para distintas dosis de H_2O_2

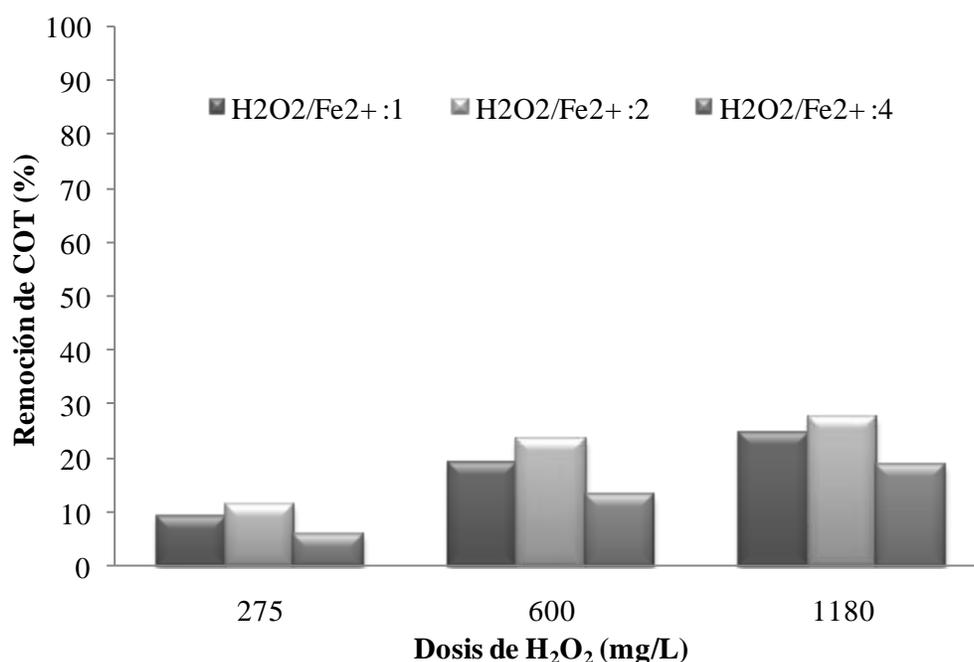


Figura 3.6. Remoción de COT para distintas dosis de H₂O₂

La Figura 3.7 y Figura 3.8 muestran los cambios de DQO durante la reacción de Fenton para las relaciones DQO/H₂O₂ 2:1, 1:1 y H₂O₂/Fe²⁺ 1:1, 1:2. Se puede observar que en los primeros instantes de la reacción existe una disminución de la DQO por oxidación de la materia orgánica, sin embargo existen variaciones en la tendencia de disminución de la DQO (Figura 3.8). Esto se atribuye a que existen compuestos que no pueden ser oxidados mediante la determinación de la DQO, pero que, conforme avanza la reacción estos son transformados a compuestos que pueden ser perceptibles durante el análisis de la DQO.

El incremento de Fe²⁺ se refleja en una disminución de la DQO al final de la reacción, esto se atribuye a que existen compuestos de Fe que pueden disminuir la cantidad de materia orgánica por distintos mecanismos (Badawy y Ali, 2006), sin embargo, este efecto no es significativo en los experimentos realizados ya que la DQO disminuyó en aproximadamente 10% cuando se duplica la cantidad de Fe. Por otra parte la rapidez con la que disminuyó la DQO en los primeros minutos fue más grande al utilizar mayores cantidades de Fe; este efecto fue más notorio en la relación H₂O₂/DQO: 2/1 (Figura 3.7) y es atribuido a que existe una mayor cantidad de catalizador para una misma cantidad de H₂O₂.

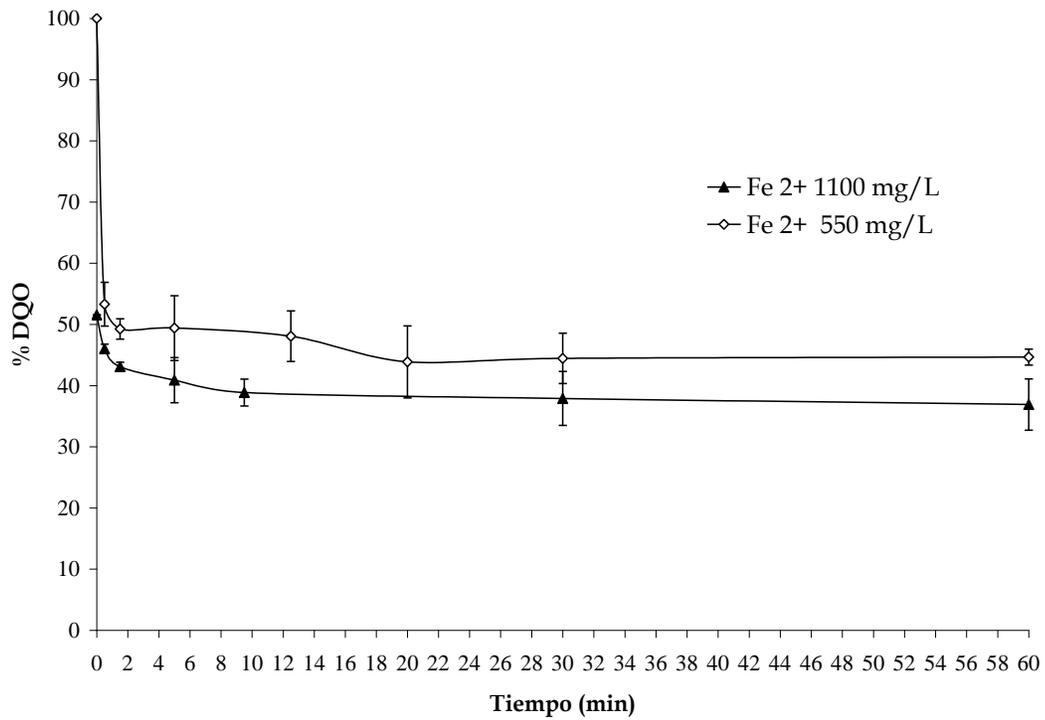


Figura 3.7. Cambio en la DQO con el tiempo (H_2O_2 : 1100 mg/L, DQO inicial 550 mg/L)

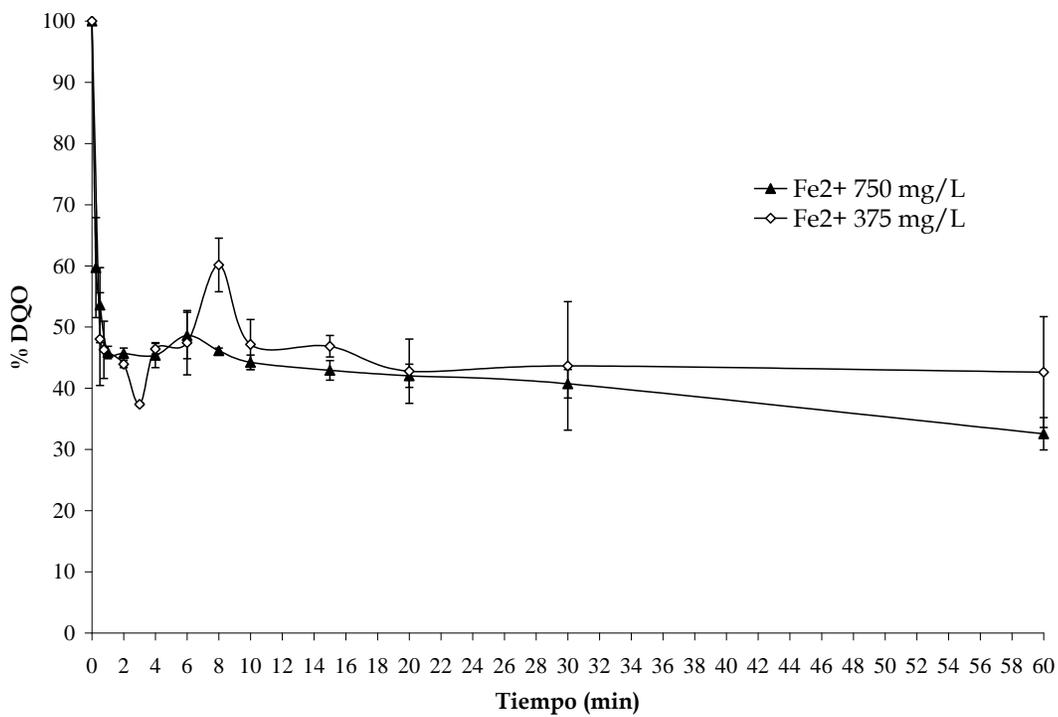


Figura 3.8. Cambio en la DQO con el tiempo (H_2O_2 : 750 mg/L, DQO inicial 750 mg/L)

Las determinaciones de DBO₅ fueron realizadas con muestras tomadas de los experimentos F5, F6, F8 y F9. Puede decirse que los porcentajes de remoción de DBO₅ variaron con la misma tendencia que los obtenidos para la remoción de DQO. La relación DBO₅/DQO aumentó con el incremento en la dosis de H₂O₂, lo que no se repite con el incremento en la dosis de Fe²⁺, esta dependencia de las dosis iniciales sobre la biodegradabilidad medida como DQO_b/DQO y DBO₅/DQO también ha sido reportada (Mate *et al.*, 2007; Khan *et al.*, 2009). De acuerdo a los criterios de biodegradabilidad con base a la relación DBO₅/DQO puede decirse que el reactivo de Fenton aumentó la biodegradabilidad de este tipo de efluentes pasando de medianamente a fácilmente biodegradable. Los resultados se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Aumento en la relación DBO₅/DQO en las pruebas con el reactivo de Fenton

Experimento	DQO inicial	DQO final	DBO ₅ inicial	DBO ₅ final	DBO ₅ /DQO inicial	DBO ₅ /DQO final
F5	601	310	335	285	0.55	0.91
F6		295		255		0.87
F8	589	252	380	239	0.64	0.95
F9		230		217		0.93

Tomando en cuenta que todos los valores de la relación DBO₅/DQO obtenidos están en el intervalo de fácilmente biodegradable, se tomó como criterio de selección los experimentos en los que se utilizó la menor cantidad de H₂O₂ para realizar la prueba de biodegradabilidad normalizada OECD 301-A. Los experimentos F5 y F6 fueron seleccionados para realizar dicha prueba.

3.2.1 Análisis estadístico

Se utilizó el programa STATGRAPHICS® para analizar los datos de porcentajes de remoción de cada una de las variables de respuesta utilizando el reactivo de Fenton (DQO, fenoles totales y COT). Las Tabla 3.5, Tabla 3.6 y Tabla 3.7 muestran el análisis de varianza para cada variable de respuesta.

Tabla 3.5 Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de DQO

Fuente	Suma de cuadrados	G.L.	Cuadrado medio	F-Ratio	P- Valor
A: H ₂ O ₂ /DQO	702.59	1	702.59	56.86	0.0048
B: H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	2.77	1	2.77	0.22	0.6679
AA	81.48	1	81.48	6.59	0.0826
AB	6.44	1	6.44	0.52	0.5225
BB	1.13	1	1.13	0.09	0.7818
Error total	37.06	3	12.35		
Total (corr.)	794.48	8			

Tabla 3.6 Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de Fenoles totales

Fuente	Suma de cuadrados	G.L.	Cuadrado medio	F-Ratio	P- Valor
A: H ₂ O ₂ /DQO	859.18	1	859.18	124.13	0.0015
B: H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	184.03	1	184.03	26.59	0.0141
AA	88.30	1	88.30	12.76	0.0375
AB	11.39	1	11.39	1.65	0.2896
BB	82.88	1	82.88	11.97	0.0406
Error total	20.76	3	6.92		
Total (corr.)	1189.4	8			

Tabla 3.7 Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de COT

Fuente	Suma de cuadrados	G.L.	Cuadrado medio	F-Ratio	P- Valor
A: H ₂ O ₂ /DQO	319.60	1	319.60	203.82	0.0007
B: H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	38.02	1	38.02	24.25	0.0160
AA	44.02	1	44.02	28.08	0.0131
AB	1.82	1	1.822	1.16	0.3600
BB	45.88	1	45.88	29.26	0.0124
Error total	4.70	3	1.56		
Total (corr.)	450.12	8			

El análisis de varianza indica los parámetros más influyentes en el proceso, con un intervalo de confianza del 95%, es decir, con un error máximo permisible del 5%. Todos los factores o interacciones entre los mismos que obtuvieron un valor $p < 0.05$ fueron considerados como

los más relevantes en el proceso para obtener el máximo porcentaje de remoción de los parámetros establecidos.

Las Figura 3.9, Figura 3.10 y Figura 3.11 representan en grafica el análisis de varianza y muestra igualmente los factores más influyentes, en su respectivo orden, sobre el porcentaje de remoción de los distintos parámetros definidos. La longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado que es calculado con la relación efecto estimado/error estándar que es equivalente a calcular el valor t (número que se compara con la región crítica en una prueba t de student) para cada efecto. Los diagramas incluyen una línea que puede usarse para juzgar qué efectos son estadísticamente significativos. Cualquier barra que se extienda más allá de la línea corresponde a efectos que son estadísticamente significativos en el 95% de nivel de confianza. Las efectos con barras rayadas (-) son inversamente proporcionales a las variables de respuesta (remoción de DQO, COT y fenoles totales), mientras que las barras claras (+) son efectos directamente proporcionales.

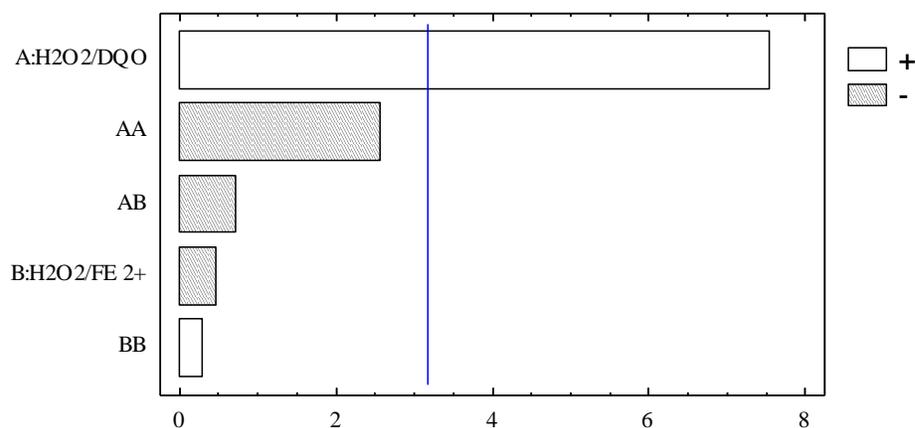


Figura 3.9. Efecto estandarizado para la remoción de DQO.

La Figura 3.9 muestra que el factor más influyente, y de forma positiva, sobre la remoción de DQO es la relación H_2O_2/DQO , lo que indica que un cambio en esta relación tendrá un efecto más relevante que la relación de reactivos H_2O_2/Fe^{2+} que su vez es inversamente proporcional a la remoción de DQO, aunque no es estadísticamente significativo en el 95% de nivel de confianza. De la misma forma la remoción de COT y fenoles totales están principalmente influidos por la relación H_2O_2/DQO . (Figura 3.10 y Figura 3.11).

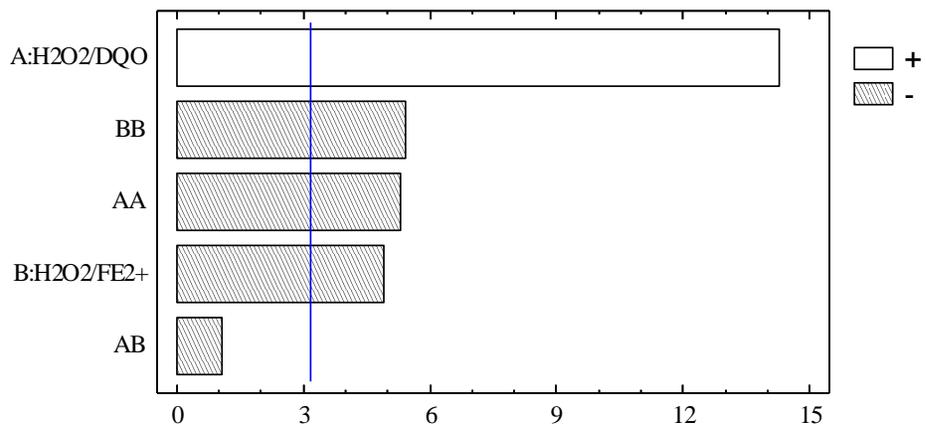


Figura 3.10. Efecto estandarizado para la remoción de COT.

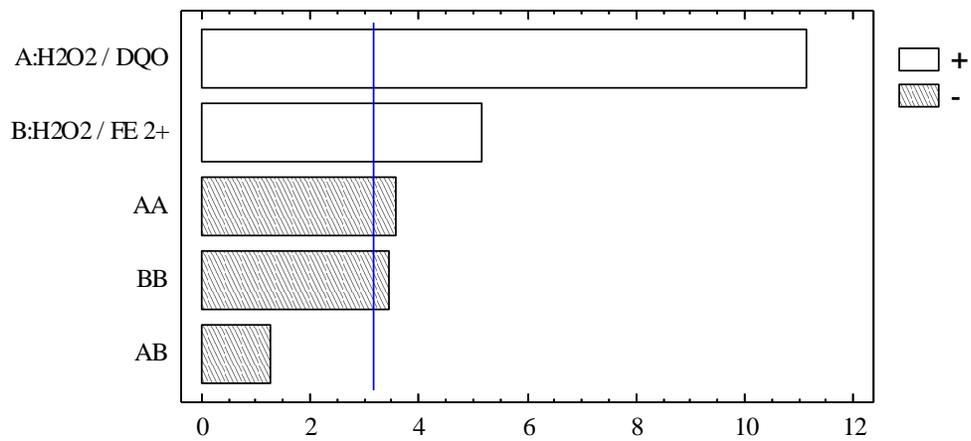


Figura 3.11. Efecto estandarizado para la remoción de Fenoles totales.

3.3 Ozono/Peróxido de hidrógeno

Para tener un parámetro de comparación entre el reactivo de Fenton y el proceso de O_3/H_2O_2 se mantuvo las mismas relaciones másicas de H_2O_2/DQO . Los valores de pH, que es otra variable del proceso, fueron establecidos de acuerdo a las distintas investigaciones donde se reportan mejores resultados con pH alcalinos para efluentes residuales provenientes de refinería (Forero et al., 2005). Por otra parte se decidió trabajar en medio ácido (pH 3) por la disminución de la solubilidad del O_3 en el agua.

La Tabla 3.8 resume el número de experimentos realizados así como las condiciones en las que se llevaron a cabo. La reacción se realizó de acuerdo a la metodología experimental planteada. La dosis de O_3 se mantuvo fija en 343 mg/h durante 3 horas y el pH se mantuvo constante durante toda la reacción. Los experimentos fueron realizados y analizados por duplicado.

Tabla 3.8 Condiciones iniciales para la reacción con O_3/H_2O_2

Muestra de agua cruda	No. de Experimento	pH	H_2O_2/DQO
1	OP1	3	0.5
	OP2	3	1
	OP3	3	2
2	OP4	8	0.5
	OP5	8	1
	OP6	8	2
	OP7	9	0.5
3	OP8	9	1
	OP9	9	2

La Figura 3.14 muestra una imagen general de lo que fue el proceso en el que visiblemente hay un cambio en el agua residual cruda, los valores de los parámetros de interés obtenidos después de la reacción se muestran en la Tabla 3.9.

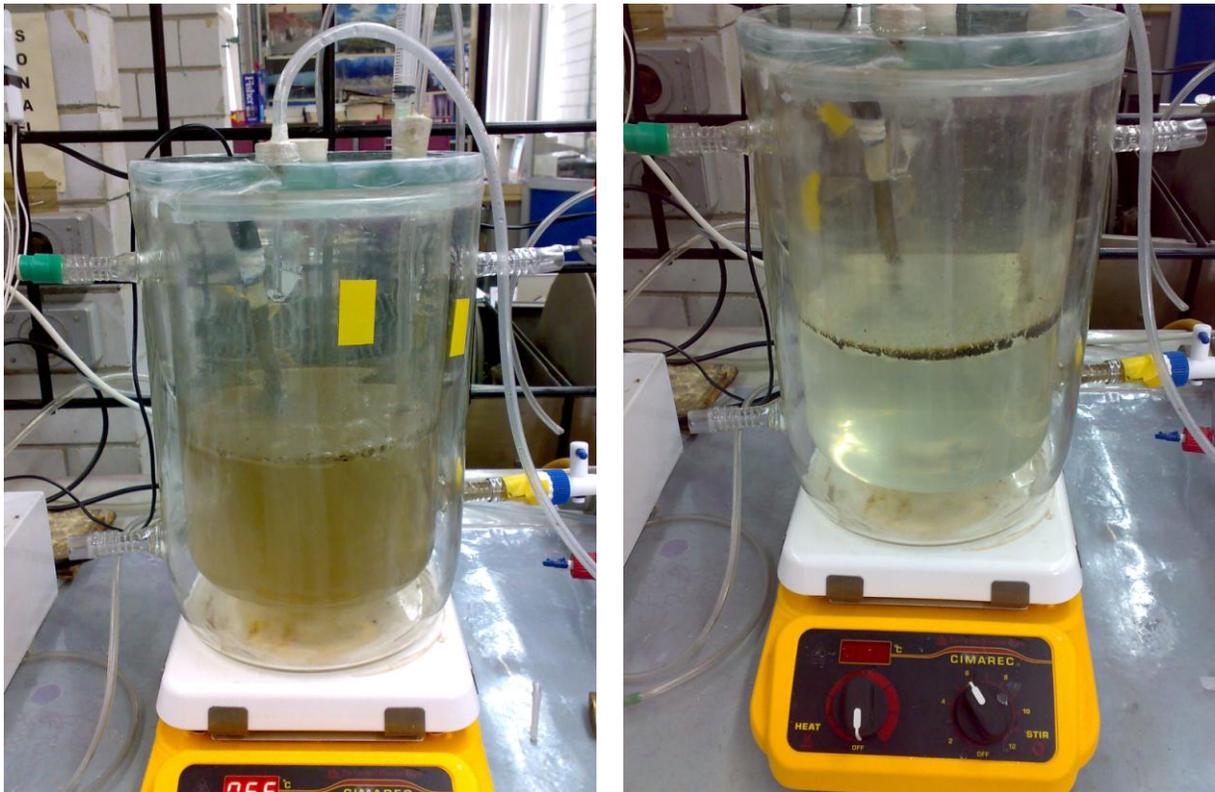


Figura 3.12. Proceso de O_3/H_2O_2

La imagen muestra el agua residual cruda y el agua después del tratamiento.

Tabla 3.9 Parámetros medidos después de la reacción con O_3/H_2O_2

No. de experimento	Concentración (mg/L)					
	DQO		Fenoles Totales		COT	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
OP1	550	500	15	6.1	186	152
OP2	550	415	15	6	186	161
OP3	550	779	15	5.6	186	167
OP4	601	437	12	2.5	265	254
OP5	601	622	12	1.6	265	259
OP6	601	785	12	1.5	265	263
OP7	589	424	18	1.8	203	170
OP8	589	440	18	2.8	203	166
OP9	589	518	18	2.5	203	165

De acuerdo a los resultados obtenidos, el incremento en la cantidad de H_2O_2 no es proporcional a la remoción de DQO en medio básico.

En los experimentos realizados con un pH 8, la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 0.5$ ocasionó una remoción de DQO de aproximadamente 27%, cuando se incrementó la cantidad de H_2O_2 existe una contribución de este parámetro a la muestra original. A pH 9 el incremento en la cantidad de H_2O_2 es inversamente proporcional a la remoción de DQO para los tres experimentos.

En medio ácido (pH 3) no se puede señalar que exista una tendencia de la remoción de DQO con respecto a la cantidad de H_2O_2 agregada.

Es probable que no haya una mineralización de los compuestos presentes en el agua si no sólo una transformación de los mismos que contribuyen al aumento en la medición de DQO. Con lo que respecta a los fenoles totales se obtuvieron mejores remociones en medio alcalino en la que hubo remociones mayores o iguales al 80% aproximadamente. En medio ácido las remociones fueron de aproximadamente 60% (Figura 3.13).

En medios ácidos se ve favorecido el ataque molecular y directo del O_3 , cuando el medio es básico lo que se favorece es la formación de los radicales $\text{HO}\cdot$ y el ataque es indirecto y poco selectivo. Podría decirse que los tipos de compuestos fenólicos presentes en este tipo de agua son más susceptibles a ser oxidados por la vía de los radicales que por el ataque molecular.

Los porcentajes de mineralización, reflejados con los valores de COT, se muestran en la Figura 3.14; se obtuvieron los mejores resultados en los experimentos realizados con pH 3 y 9, el porcentaje de remoción de COT fue de aproximadamente 18% en los mejores casos. En las pruebas con pH 8 los porcentajes de remoción van del 1 al 4% cuando se disminuye la concentración inicial de H_2O_2 .

En resumen puede decirse que de los experimentos realizados en medio básico, la condición de pH 9, fue donde, para todos los experimentos, hubo porcentajes de remoción en los tres parámetros medidos. No así con pH 8 en el que sólo hubo remoción de los tres parámetros cuando se trabajó con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 0.5$. En medio ácido hay remoción de los tres parámetros cuando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 0.5$ y 1. Se decidió utilizar los experimentos OP1, OP2, OP7 y OP8 para realizar las pruebas de DBO_5 . Estos experimentos fueron en los que hubo remoción de los tres parámetros y en los que se utilizó menor cantidad de H_2O_2 .



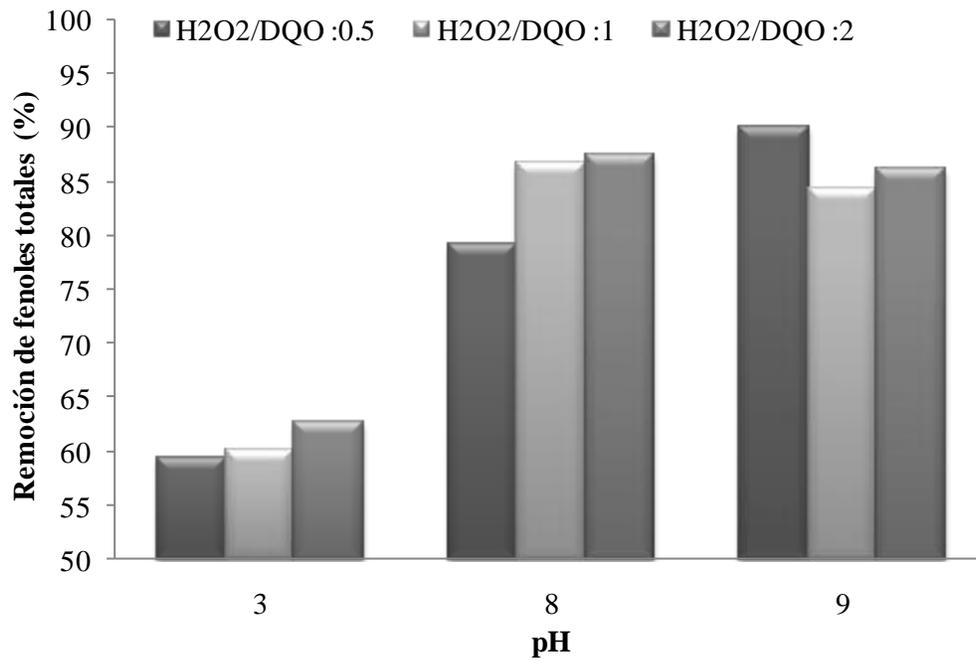


Figura 3.13. Porcentajes de remoción de fenoles totales

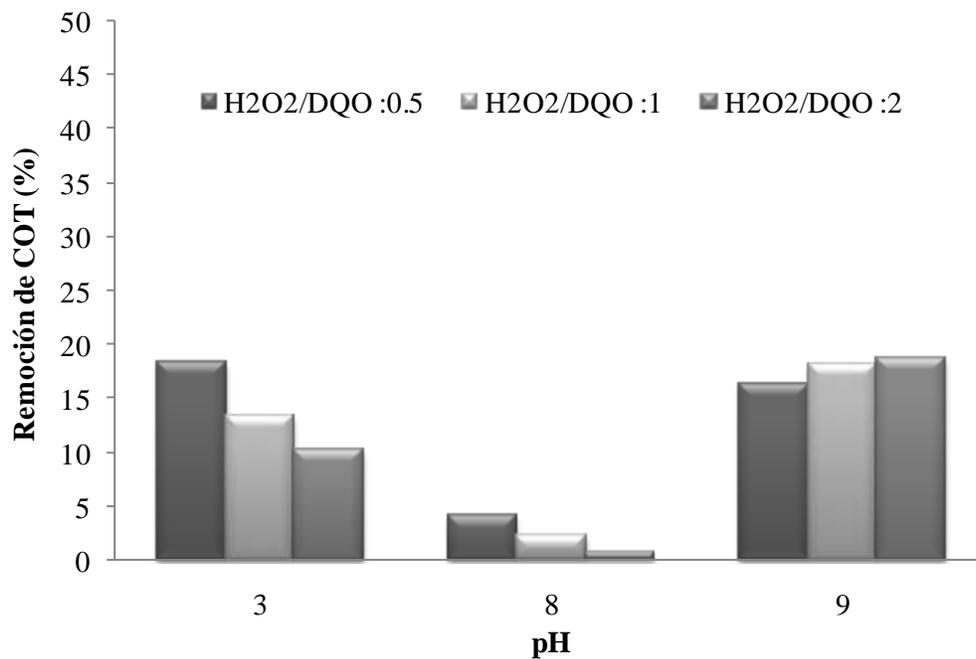


Figura 3.14. Porcentajes de remoción de COT

Los efectos del proceso de O_3/H_2O_2 sobre la relación DBO_5/DQO se muestran en la Tabla 3.10, se nota que en medio ácido, el aumento de H_2O_2 , es proporcional a la relación DBO_5/DQO después del proceso de O_3/H_2O_2 . Dicha relación aumentó aproximadamente 3 y 13% cuando el H_2O_2 pasó de 275 a 550 mg/L respectivamente. En medio básico el incremento en la cantidad inicial de H_2O_2 disminuye dicha relación, pasando de un aumento del 20% a no lograr ningún aumento, cuando la dosis inicial de H_2O_2 pasó de 295 a 590 mg/L.

Tabla 3.10 Remoción de DBO_5 y aumento en la relación DBO_5/DQO en las pruebas con O_3/H_2O_2

Experimento	pH	H_2O_2 (mg/L)	% remoción de DBO_5	DBO_5/DQO inicial	DBO_5/DQO final
OP1	3	275	6	0.58	0.60
OP2	3	550	13	0.58	0.67
OP7	9	295	11	0.64	0.80
OP8	9	590	13	0.64	0.64

Los experimentos OP2 y OP7 fueron seleccionados para realizar la prueba de biodegradabilidad normalizada OECD 301-A, tomando en cuenta que las condiciones en las que se llevaron a cabo resultaron en los mayores aumentos de la relación DBO_5/DQO .

3.3.1 Análisis estadístico.

Se utilizó el programa STATGRAPHICS® para analizar los datos de porcentajes de remoción de cada una de las variables de respuesta para el proceso de O_3/H_2O_2 . Las Tabla 3.11 y Tabla 3.12 muestran el análisis de varianza. Para el caso de la DQO no se realizó este análisis debido a que en algunos casos no hubo remoción.

Tabla 3.11 Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de fenoles totales

Fuente	Suma de cuadrados	G.L.	Cuadrado medio	F-Ratio	P- Valor
A: pH	1000.610	1	1000.61	57.98	0.0047
B: H ₂ O ₂ /DQO	11.935	1	11.935	0.69	0.4666
AA	6.669	1	6.669	0.39	0.5782
AB	2.387	1	2.387	0.14	0.7347
BB	0.000	1	0.000	0.00	0.9985
Error total	551.774	3	17.258		
Total (corr.)	1321.45	8			

Tabla 3.12 Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de COT

Fuente	Suma de cuadrados	G.L.	Cuadrado medio	F-Ratio	P- Valor
A: pH	26.291	1	26.291	9.97	0.0509
B: H ₂ O ₂ /DQO	21.769	1	21.769	8.26	0.0639
AA	377.344	1	377.344	143.14	0.0018
AB	20.723	1	20.723	7.86	0.0676
BB	0.660	1	0.660	0.25	0.6511
Error total	7.908	3	2.636		
Total (corr.)	425.978	8			

Las tablas de análisis de varianza indican que existe un factor para cada una de las variables de respuesta que es relevante estadísticamente ($p < 0.05$). Como se puede observar en la Figura 3.15 el factor más influyente y que es directamente proporcional a la remoción de fenoles totales es el pH, lo que indica que un cambio en esta variable tendrá un efecto más relevante que la relación H₂O₂/DQO, al menos en los valores de pH establecidos. Por otra parte la remoción de COT no tiene factores relevantes estadísticamente (Figura 3.16).

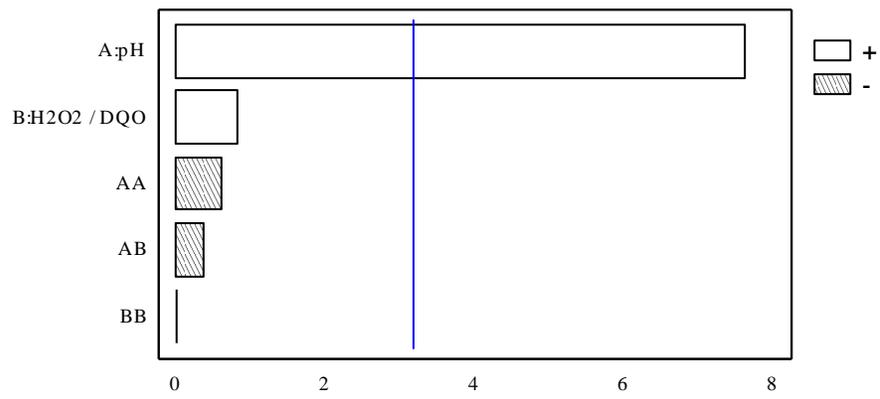


Figura 3.15. Efecto estandarizado para la remoción de fenoles totales.

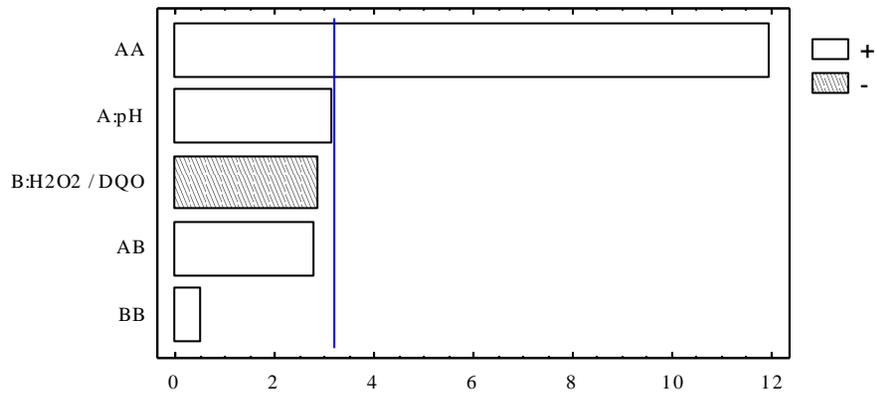


Figura 3.16. Efecto estandarizado para la remoción de COT.

3.4 Pruebas de biodegradabilidad (OECD 301-A)

La prueba de biodegradabilidad aerobia rápida fue realizada para los experimentos anteriormente seleccionados. Para confiar en los resultados fue necesario validar la prueba mediante la incorporación de controles que evalúan el desarrollo de la etapa experimental durante los 28 días que dura la prueba. Estos fueron:

- Control de procedimiento
- Control de inóculo
- Control de adsorción
- Control de degradación abiótica
- Control de toxicidad

Los criterios de validez para la aceptación de la prueba OECD 301-A fueron:

1. En el control de procedimiento se debe alcanzar por lo menos un 50% de COD.
2. En el control de toxicidad debe alcanzar por lo menos un 35% de remoción de COD en 15 días o al menos igual al 50% en los 28 días que dura la prueba.

Los controles establecidos de adsorción y degradación abiótica evalúan si la sustancia de prueba es adsorbida o si existe una posible degradación por otros factores como lo son: fotodegradación, oxidación química, dilución, etc. Con lo que respecta al control de toxicidad solo es utilizado para validar la prueba y no constituye por sí misma una prueba de toxicidad o de abatimiento de toxicidad.

Se presentan a continuación los porcentajes de remoción de COD de los controles para las distintas sustancias de prueba que fueron: el agua residual cruda, el agua tratada con el reactivo de Fenton (F5 y F6) y el agua tratada con el proceso de O_3/H_2O_2 (OP2 y OP7) (Tabla 3.13, Tabla 3.14, Tabla 3.15 y Tabla 3.16). Los controles de inóculo y procedimiento fueron los mismos para todas las pruebas.



Tabla 3.13 Porcentajes de remoción de COD en los controles utilizados

Control/Tiempo	7 días	14 días	21 días	28 días
Inóculo	9.4%	18.9%	27.1%	38.6%
Procedimiento	29.8%	32.8%	35.0%	66.5%

Tabla 3.14 Porcentajes de remoción de COD para el agua residual cruda en la prueba de biodegradabilidad OECD 301-A

Control/Tiempo	7 días	14 días	21 días	28 días
Sustancia de prueba	35.4%	48.3%	64.4%	71.2%
Adsorción	20.9%	52.8%	53.5%	54.17%
Degradación abiótica	15.3%	23.1%	30.2%	32.4%
Toxicidad	6.1%	18.1%	47.0%	62.6%

Tabla 3.15 Porcentajes de remoción de COD para el reactivo de Fenton en los controles utilizados en la prueba de biodegradabilidad OECD 301-A

Control/Tiempo	7 días		14 días		21 días		28 días	
	F5	F6	F5	F6	F5	F6	F5	F6
Sustancia de Prueba	32.9%	20.6%	47.6%	39.0%	62.5%	41.6%	76.4%	43.7%
Adsorción	18.0%	28.6%	25.9%	31.4%	27.4%	32.6%	31.3%	33.0%
Degradación abiótica	16.6%	10.9%	26.1%	20.4%	31.8%	28.1%	34.2%	30.2%
Toxicidad	21.3%	35.9%	22.5%	36.4%	25.2%	37.5%	55.6%	38.5%

Tabla 3.16 Porcentajes de remoción de COD para el proceso O_3/H_2O_2 en los controles utilizados en la prueba de biodegradabilidad OECD 301-A

Control/Tiempo	7 días		14 días		21 días		28 días	
	OP2	OP7	OP2	OP7	OP2	OP7	OP2	OP7
Sustancia de prueba	48.1%	41.1%	59.6%	43.3%	66.9%	46.3%	73.3%	49.4%
Adsorción	5.5%	43.9%	7.1%	46.2%	7.5%	49.3%	10.3%	50.2%
Degradación abiótica	20.9%	46.9%	21.6%	48.6%	25.9%	51.3%	30.6%	54.5%
Toxicidad	48.0%	36.1%	66.8%	37.8%	70.1%	39.4%	70.4%	42.3%

Los resultados muestran que la prueba cumplió con los criterios de validez establecidos. El control de procedimiento alcanzó una remoción de COD del 66.5% y los controles de toxicidad realizados cumplieron con los porcentajes de remoción de COD. De acuerdo a la prueba de biodegradabilidad, la sustancia de prueba se considera biodegradable si ésta alcanza por lo menos un 70% de degradación de COD (OECD-301 A), por lo que podría decirse que: el agua cruda, el agua tratada con el reactivo de Fenton F5 y el proceso de O_3/H_2O_2 OP2 son biodegradables. Por otra parte se consideraría que las aguas tratadas en los experimentos F6 y OP7 no son biodegradables, al menos en el tiempo establecido. Sin embargo debido a que las sustancias de prueba contemplan la remoción de COD por acción microbiana y por los procesos de adsorción y degradación abiótica, se esperaría que en todo el tiempo la sustancia de prueba tuviera porcentajes de remoción de COD mayores a los esperados por los procesos mencionados. La prueba de biodegradabilidad utilizada no indica si se mantiene la validez aun cuando los porcentajes de remoción de COD, por degradación abiótica y adsorción, sean mayores que los obtenidos en la sustancia de prueba. Al respecto se ha indicado que la cuantificación de biodegradabilidad por métodos indirectos, como lo es la remoción de COD, requiere que los controles no presenten altas variaciones en su concentración (Schmidt y Alexander, 1985); requerimiento que no se cumplió en los experimentos realizados.

Es posible que una de las causas de este efecto, en el caso del reactivo de Fenton, se deba a la presencia de reactivos residuales. La cantidad de Fe^{2+} inicial en el experimento F6 fue mayor con respecto al F5 en una relación de 2:1 por lo que es probable que la presencia de Fe^{3+} , que no precipitó cuando se llevaron a cabo los experimentos con el reactivo de Fenton, pudo causar efectos de inhibición en los microorganismos, por otra parte es conocido que la presencia de Fe puede disminuir la cantidad de materia orgánica por distintos mecanismos (Badawy y Ali, 2006), lo que contribuye a la remoción de COD por degradación abiótica, que es más notorio en el experimento F6 por la cantidad de Fe utilizado. Los efectos del H_2O_2 residual son despreciables debido a que al parar la reacción se garantiza que éste se libere del agua. Con lo que respecta a los experimentos realizados con O_3/H_2O_2 el porcentaje de remoción de COD por degradación abiótica podría atribuirse a la formación de compuestos fácilmente hidrolizables (García, 2008), ya que si existiera la presencia de reactivos residuales (H_2O_2 y O_3) no habría disminución de COD por acción microbiana debido a los conocidos



efectos desinfectantes de los reactivos. Por otra parte la metodología establecida en la prueba y estudios publicados (Reuschenbacha *et al.*, 2003), indican que si se utiliza como fuente de inóculo lodos activados, la sustancia de prueba puede ser adsorbida significativamente en el lodo.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la prueba de biodegradabilidad realizada existió un incremento en el porcentaje de remoción de COD de los experimentos F5 y OP2 con respecto al agua cruda, sin embargo no es posible afirmar que el incremento se haya dado por acción microbiana debido a los porcentajes de remoción de COD obtenidos en los controles establecidos (adsorción y degradación abiótica).

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se estudio el efecto de la aplicación de los proceso de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y ozonación con peróxido de hidrogeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) sobre el agua residual proveniente de una refinería De acuerdo a los resultados obtenidos puede concluirse lo siguiente:

- El agua residual proveniente de la refinería es biodegradable de acuerdo a la prueba de biodegradabilidad normalizada OECD-301A y a la relación DBO_5/DQO obtenida.
- Se determino que las relaciones de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ que oscilan de 0.5-10 generan las mejores condiciones oxidantes ((550-600 mV en agua destilada) por lo que se pudo corroborar que las relaciones de reactivos utilizados en términos de la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ fueron las más adecuadas para la realización de los experimentos con el reactivo de Fenton.
- La relación de reactivos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ es la variable con mayor efecto, del reactivo de Fenton, sobre la remoción de DQO, fenoles totales y COT en el agua residual estudiada. El incremento en la cantidad de H_2O_2 y Fe^{2+} aumenta la magnitud y la velocidad respectivamente de la remoción de DQO. Este efecto no se cumple cuando se utilizan concentraciones por arriba de 1180 mg/L de H_2O_2 manteniendo las relaciones estudiadas.
- Las mejores relaciones para la remoción de DQO, COT y fenoles totales utilizando el reactivo de Fenton son: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 1:1, 1:2 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ 1:1, 2:1. Se removió 60% y 98% de DQO y fenoles totales respectivamente y se alcanzó un porcentaje de mineralización, medido como disminución de COT, de aproximadamente 25% para los mejores casos. Por otro lado se establece que el tiempo de reacción necesario para alcanzar remociones significativas (90% del total que se remueve medido como DQO)



es de 10 min, promoviendo así que la reacción no dure más 30 min que es lo reportado por investigaciones similares.

- El proceso de O_3/H_2O_2 no es eficiente para la remoción de DQO, al menos para las condiciones establecidas. Existen incrementos en la DQO después del tratamiento que son atribuidos a la formación de moléculas que al ser transformadas son perceptibles al análisis de la DQO. La variable que tiene un mayor efecto sobre la remoción de fenoles totales y COT es el pH siendo proporcional para el primero y obteniendo mejores resultados con pH 3 y 9 para el segundo.
- Tomando en cuenta que se utilizaron las mismas cantidades de H_2O_2 en ambos procesos y que el O_3 tiene un mayor impacto económico que el del Fe^{2+} , además de los porcentajes de remoción reportados en esta investigación, se recomienda el uso del reactivo de Fenton sobre el proceso H_2O_2/O_3 con fines de disminución de materia orgánica, al menos para este tipo de efluente.
- De acuerdo a las relaciones de DBO_5/DQO obtenidas, existe un incremento en la biodegradabilidad del 65% y del 25%, en los mejores casos, después de aplicar el reactivo de Fenton y el proceso de O_3/H_2O_2 respectivamente.

Se recomienda continuar con el estudio de los AOP como procesos alternativos para la oxidación de compuestos orgánicos con distintos efluentes, así como con compuestos orgánicos específicos. Por otra parte se hace énfasis en el estudio de la identificación de los subproductos generados durante la reacción que permita plantear las posibles rutas de oxidación.

BIBLIOGRAFIA

1. Ahmaruzzaman M., Sharma D.K. (2005). Adsorption of phenol from wastewater. *Journal of colloid and interface Science*, 287 (1), 14-24.
2. Altamira N., Marin J., Behling E. (2006). Degradación de fenoles totales durante el tratamiento biológico de aguas de producción petroleras. *C.T.F. Ciencia Tecnología Futuro*, 13 (3), 1315-2076.
3. Argáez A., Kokossis A. (2007). The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. *Chemical Engineering Journal*, 128 (1), 33-46.
4. Badawy M., Ali M. (2006). Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 961-966.
5. Bacardit J, Hultgren A, Garcia-Molina, Esplugas S. (2006). Biodegradability enhancement of wastewater containing 4-chlorophenol by means of photo-Fenton. *Journal Advanced Oxidant Technology*, 9 (1), 27-34.
6. Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., Rubio F.J., Leal, A.I. (2001). The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, 35 (5), 1338-1343.
7. Buitrón G., Shoeb M., Moreno I., Moreno A. (2005). Evaluation of two control strategies for a sequencing batch reactor degrading high concentration peaks of 4-chlorophenol. *Water Research*, 39 (6), 1015-1024.



8. Chamarro E., Marco A., Esplugas S. (2001). Use of the fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35 (4), 1047-1051.
9. Chen W. R., Wu C., Elovitz M.S., Linden K.G. (2008). Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals. *Water Research*, 42 (1), 137-144.
10. Chwei H., Cheng W., Ruey J (2008). Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chemical Engineering Journal*, 139 (2), 322-329.
11. Coelho A., Castro A.V., Dezotti M., Sant Anna (2006). Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 137 (1), 178-184.
12. Contreras S., Rodriguez M., Al Momani F., Sans C., Esplugas S. (2003). Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol. *Water Research*, 37 (13), 3164-3171.
13. De Laat J., Truong Le G. and Legube B. A. (2004) Comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe (II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55 (5), 715-723.
14. De Traversay, C., Bonnard, R., Adrien, C., Luck, F. (2001). Application of static mixers in drinking water treatment: The ozonation process. *Proceedings of the International Symposium on Mixing Industrial Processes*, Toulouse, France, 4 (55).
15. Dionysiou D., Suidan M., Baudin J. (2004) Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organic contaminants-synergism and inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* 50(4) 259-269.



16. Domènech X., Jardim F. M., Litter I.M. (2003). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. CNEA, 24, 6-26.
17. El-Naas., Makhoul S. (2008). A spouted bed bioreactor for the biodegradation of phenols in refinery wastewater. Journal of Biotechnology, 136 (1), 650
18. Esplugas S., Giménez J. (2002). Comparation of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Research, 36 (4), 1034-1042.
19. Félix J. P. L.(2005). Remocion de DQO y fenoles totales de agua residual de refinería de petróleo aplicando reactores aeróbios inoculados con *Aspergillus niger*. Ingenieria Sanitaria Ambiental, 14 (1),139-148.
20. Forero J., Ortiz O., Rios F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. C.T.F Ciencia Tecnología Futuro, 3 (1),97-109.
21. Fulya G, Tülay A. (2005). Enhancement of biodegradability by continuous ozonation in Acid Red-151 solutions and kinetic modeling Chemical Engineering Journal, 114 (1), 99-104.
22. García S.A. (2008). Oxidación química de aminas gastadas provenientes de procesos de endulzamiento de gas en refinorías. Tesis de Maestría en Ingeniera Ambiental. Universidad Nacional Autónoma de México UNAM.
23. Goi A., Veressinina Y., Trapido M. (2008) Degradation of salicylic acid by Fenton and modified Fenton treatment. Chemical Engineering Journal, 143 (1), 1-9.
24. Goncharuk V.V., Kucheruk D.D., Kochkodan V. M., Badekha V. P. (2002). Removal of organic substances from aqueous solutions by reagent enhanced reverse osmosis. Desalination, 143 (1), 45-51.



25. Hu Q.H., Mao K.H., Zhu M.J., Zhang X.Q., Xiong Y.L., Wang J. (2008). Degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by O_3/H_2O_2 . *Environmental Science*, 29 (5), 1244-1248.
26. Huang C.P., Dong C., Tang Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13 (5), 361-377
27. Hsien T., Lin Y. (2005). Biodegradation of phenolic wastewater in a fixed biofilm reactor. *Biochemical Engineering Journal*, 27, 95-103.
28. Ipek U. (2004). Phenol removal capacity of RO with and without pre-treatment. *Filtration and Separation*, 41 (7), 39-40.
29. Ito K., Jian W., Nishijima W., Baes A.U., Shoto E., Okada M. (1998). Comparison of ozonation and AOPS combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents. *Water Science Technology*, 38 (7), 179-186.
30. Jiang H., Tay J., Tay S. (2002). Aggregation of immobilized activated sludge cells into aerobically grown microbial granules for the aerobic biodegradation of phenol. *Letters in Applied Microbiology*, 35, 439-445.
31. Kaiser K. (1998). Review of Biodegradability Tests for the Purpose of Developing Regulations. *Water Quality Research*, 33 (2) , 85-211.
32. Kang, Y.W., Hwang, K.Y. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34 (10), 2786-2790.
33. Kepa U., Stanczyk-Mazanek E., Stepniak L. (2008). The use of the advanced oxidation process in the ozone + hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water. *Desalination*, 223 (1), 187-193.



34. Khan E., Wanpen W., Sermsaid N. (2009). Effects of iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1024-1034.
35. Kochany J and Lipczynska E. (2007). Fenton reaction in the presence of humates. Treatment of highly contaminated wastewater at neutral pH. *Environmental Technology*, 28 (9), 1007-1013.
36. Korbahti B, Tanyolac A. (2003). Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor. *Water Research*, 37 (7), 1505-1514.
37. Kujawski W., Warszawski A., Ratajczak W., Porebski T., Capala W., Ostrowska I. (2004). Removal of phenol from wastewater by different separation techniques. *Desalination*, 163, 287-296.
38. Kusic H., N. Koprivanac A.L. (2006). Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. *Chemical Engineering*, 123 (3), 127-137.
39. Kwon B.G., Lee D.S., Kang N., Yoon J. (1999). Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research*, 33 (9), 2110-2118.
40. Lazarova Z., Boyadzhieva S. Treatment of phenol-containing aqueous solutions by membrane-based solvent extraction in coupled ultrafiltration modules. (2004) *Chemical Engineering Journal*. 100, 129-138.
41. Lazcano L.M., M Ortiz J.A., Ramírez R.M., Durán A. 2004. Evaluación de la biodegradabilidad de diferentes aguas residuales pretratadas con el método de Fenton. XIV Congreso Nacional de la Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. (FEMISCA) "Participación de la Sociedad en los Retos Ambientales". 12 al 14 de mayo 2004. Mazatlán, Sinaloa.



42. Liberato M. (2006). Empleo de Quitina e Quitosona para Adsorción de Fenol de Efluente de Refinería de Petróleo. Universidad Federal do Ceará- UFC.
43. Lin S.H., Lin C.M., Leu H.G. (1999). Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*, 33 (7), 1735-1741.
44. Lina S., Juang R. (2009). Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, 90(3), 1336-1349
45. López R., Nuñez O. (1999). Aplicación de sistemas oxidantes avanzados en el tratamiento de aguas residuales de la industria petrolera (Sistema Fenton). *Acta científica Venezolana*, 50 (1), 75-80.
46. Marc-Olivier B. and Urs Von G. (2006). Phenols and amine induced HO• generation during the initial phase of natural water ozonation. *Environmental Science. Technology* 40 (9), 3057-3063.
47. Mater E.V.C., Rosa J., Berto A.X.R., Correa P.R., Schwingel C.M. (2007). A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum. *Journal Hazardous Materials*, 149 (2), 379-386.
48. Metcalf and Eddy, (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw-Hill, New York.
49. Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal Hazardous Materials*, 98 (1), 33-50.



50. OECD (1992). Guidelines for testing of chemicals. Ready biodegradability. 301 A. "DOC Die-Away" Organization for Economic Cooperation and Development.
51. Oliveira R., Almeida M. F., Santos L., Madeira L. M. (2006). Experimental design of 2,4-Dichlorophenol oxidation by Fenton's reaction. *Industrial and Engineering. Chemical*, 45 (4), 1266-1276.
52. Ottenbrite RM, Albertsson AC. (1992). Discussion on degradation terminology. *Biodegradable Polymers and Plastics*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, 73-92.
53. Ozbelge T., Ozbelge O., Baskaya S. (2002). Removal of phenolic compounds from rubber-textile wastewaters by physicochemical methods. *Chemical. Engineering Process*, 41, 719-730.
54. Parag R. G., Aniruddha B. P. (2004a). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8 (3-4), 501-551.
55. Parag R. G., Aniruddha B. P. (2004b). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8 (3-4), 553-597.
56. PEMEX (2008). Informe de responsabilidad social. 80-87.
57. Petrobras (2000). Boletín técnico. Rio de Janeiro, 43 (2), 129-136.
58. Pignatello J., Oliveros E., Mackay A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36 (1), 1-84.



59. Primo O., Rivero M., Ortiz I. (2007). Mathematical modelling of phenol photooxidation: Kinetics of the process toxicity. *Chemical Engineering Journal*, 134 (1-3), 23-28.
60. Primo O. Rueda A., Rivero M.J., Ortiz I. (2008). An integrated process, Fenton reaction-ultrafiltration, for the treatment of landfill leachate: Pilot plant operation and analysis. *Industrial and Engineering . Chemical*, 47 (3), 946-952.
61. Pokrywiecki T. S., Casaril L.A., Bertoldi L. O., Jorge H. J., Peralta M. M.(2006). Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing direct black 38 – Elimination and degradation kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 135 (1-3), 274-279
62. Qu X., Zheng J. (2007). Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309 (2) 429-434.
63. Ramírez C. (2002). Oxidación de fenoles con peróxido de hidrógeno y ozono. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancún, México, 27 al 31 de octubre, 2002.
64. Ray M. B., Paul C.J., Lawrence K. W., Simo O.P. (2006). Advanced Oxidation Processes. Humana Press. *Advanced Physicochemical Treatment Processes. Handbook of Environmental Engineering*, 4, 463-481.
65. Reuschenbach P., Paggaa., Strotman U. (2003). A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods. *Water Research*, 37 (7), 1571-1582.
66. Rivas F.J., Beltran F.J., Frades J., Buzeda P. (2001). Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Research*, 35 (2), 387-396.



67. Rivera U. J., Méndez J.D., Sánchez M.P., Ferro G. M.A., Bautista T. I. (2006). Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with systems based on O_3 and O_3/H_2O_2 . *Water Research*, 40 (8), 1717 - 1725.
68. Rosenfeldt E.J., Linden K.G., Canonica S., Von Gunten U. (2006). Comparison of the efficiency of {radical dot} OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O_3/H_2O_2 and UV/ H_2O_2 . *Water Research*, 40 (20), 3695-3704.
69. San Sebastián N., Fíguls J. (2003). Pre- Oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by Fenton´s reagent. *Journal Hazardous Materials*, 101 (3), 315-322.
70. Saritha P., Aparna C., Himabindu V., Anjaneyulu Y. (2007). Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (3), 609-614.
71. Scott J.P., Ollis D.F. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*, 14 (2) 88-103.
72. Suty H., De Traversay C., Cost M. (2004). Applications of advanced oxidation processes: Present and future. *Water Science and Technology*, 49 (4), 227-233.
73. Vázquez G., Beltrán R.I. (2004). Pruebas Normalizadas para la Evaluación de la Biodegradabilidad de Sustancias Químicas. Una Revisión. *Interciencia*. 29 (10) 568-573.
74. Veeresh G., Kumar P. Y Mehrotra I. (2005). Treatment of phenol and cresol in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. *Water Research*, 39 (1) 154-170.

75. Wake H. (2005). Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 62 (1-2) 131-140.
76. Watts M.J., Rosenfeldt E.J., Linden K. G. (2007). Comparative OH radical oxidation using UV-Cl₂ and UV-H₂O₂ processes. *Journal of Water Supply: Research and Technology. AQUA*, 56 (8), 469-477.
77. Wei W., Hu H., Qin G., You L. A. Chen G. (2004). Pore structure control of phenol-formaldehyde based carbon microfiltration membranes. *Carbon*, 42 (3), 667-691.
78. Whan K., Kyung-Yub H. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34 (10), 2786-2790.
79. Wu J., Rudy K., Spark J. (2000). Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. *Advances in Environmental Research*, 4 (4), 339-346.
80. Wu C.H., Ng Y. (2008). Degradation of C.I. Reactive Red 2 (RR2) using ozone-based systems: Comparisons of decolorization efficiency and power consumption. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (1), 120-127.
81. Yang C., Qian Y., Zhang L., Feng J. (2006). Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 117 (2), 179-185.
82. Yasunaga N., Hirotsuji J. (2008). Efficient decomposition of trichloroethylene (TCE) in groundwater by ozone-hydrogen peroxide treatment. *Ozone: Science and Engineering*, 30 (2), 127-135.
83. Yavuz Y., Koparal A. S. (2005). Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2), 296-302.



84. Yongqiang Q. Mark. E. (1999). Kinetic and mechanistic study of ozonation of three dichlorophenols in aqueous solutions. *Journal of Environmental Engineering*, 125 (5), 441-450.

85. Zagorc-Koncan, J. (1996). Effects of atrazine and alachlor on self-purification processes in receiving streams *Water Science and Technology*, (6), 181-187

ANEXOS

Anexo 1. Métodos Analíticos.

Determinación de DQO. (Método de reflujo cerrado/ método espectrofotométrico)

De acuerdo al procedimiento descrito en la Norma NMX-AA-030-SCFI-2001 que establece la determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Este método se basa en la medición de compuestos orgánicos e inorgánicos los cuales son oxidados con una mezcla de ácido crómico y sulfúrico a ebullición. La muestra se coloca a reflujo cerrado en una disolución de ácido fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

Después de la digestión, el dicromato no reducido se mide espectrofotométricamente para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente.

Determinación de DBO. (Método respirométrico)

De acuerdo al manual de operación del equipo de cuantificación de DBO modelo 2173 de HACH. El método utilizado es respirométrico, el cual se basa en medir el consumo de oxígeno, éste consumo genera un cambio de presión que se refleja en el aumento del nivel de mercurio y da una medida directa de la DBO.

Determinación de Fenoles. (Método fotométrico)

El procedimiento es análogo a EPA 420.1, US Standard Methods 5530 e ISO 6439. En solución amortiguada el fenol y sus compuestos orto y meta-substituidos reaccionan en presencia de un oxidante con 4-aminoantipirina dando un compuesto rojo que se determina fotométricamente.



Determinación de COT.

El carbono orgánico total (COT) se utiliza para detectar la concentración del carbono orgánico en la muestra. Se toman 20 ml de muestra y se analizan en un equipo Shimadzu modelo TOC-VCSN. El resultado arrojado por el equipo se presenta en unidades de mg COT/L. Se elaboro una curva de calibración utilizando un compuesto de referencia, biftalato de potasio, el equipo hace diluciones partiendo de una concentración de 500 mg COT/L. El coeficiente de correlación fue de 0.9975.

Determinación de Nitratos. (Método fotométrico).

El procedimiento es análogo a ISO 7890/1. En solución sulfúrica y fosfórica los iones nitrato forman con 2,6-dimetilfenol (DMP) el compuesto 4-nitro-2,6-dimetilfenol que se determina fotométricamente.

Determinación de Nitritos. (Método fotométrico).

El procedimiento es análogo a EPA 354.1, US Standard Methods 4500-NO₂-B y EN 26 777. En solución acida los iones nitrito forman con el ácido sulfanílico una sal de diazonio que reacciona con el diclorhidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina dando un azocolorante violeta rojizo. Este colorante se determina fotométricamente.

Determinación de Nitrógeno Amoniacal. (Método fotométrico).

El procedimiento es análogo a EPA 350.1, US Standard Methods 4500-NH₃-D e ISO7150/1. En solución fuertemente alcalina, en la que prácticamente solo existe amoníaco, tiene lugar con iones hipoclorito una transformación en monocloramina. Esta forma con un fenol substituido un derivado azul de indofenol que se determina fotométricamente.



Determinación de Nitrógeno total Kjeldahl

De acuerdo al procedimiento descrito en la Norma NMX-AA-026-SCFI-2001 que establece la determinación de Nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Este método se basa en la descomposición de los compuestos nitrogenados en la muestra con ácido sulfúrico concentrado en caliente, transformándose el nitrógeno de la mayoría de los grupos funcionales orgánicos en amonio. Cuando la descomposición se ha completado la disolución se enfría, se diluye y se alcaliniza con hidróxido de sodio concentrado. El amoniaco liberado se destila y se adsorbe en una disolución de concentración conocida de ácido bórico. Los grupos amino y amido se convierten cuantitativamente a ión amonio. Sin embargo los grupos nitro, azo o azoxi generan en las mismas condiciones, otros productos nitrogenados (N_2 u óxidos de nitrógeno).

Anexo 2. Curva de operación del ozonador

El siguiente gráfico muestra la curva de calibración para diferentes voltajes que permite utilizar el equipo, se decide trabajar con un voltaje del 50%, mismo que produce aproximadamente 343 mg/h de O₃.

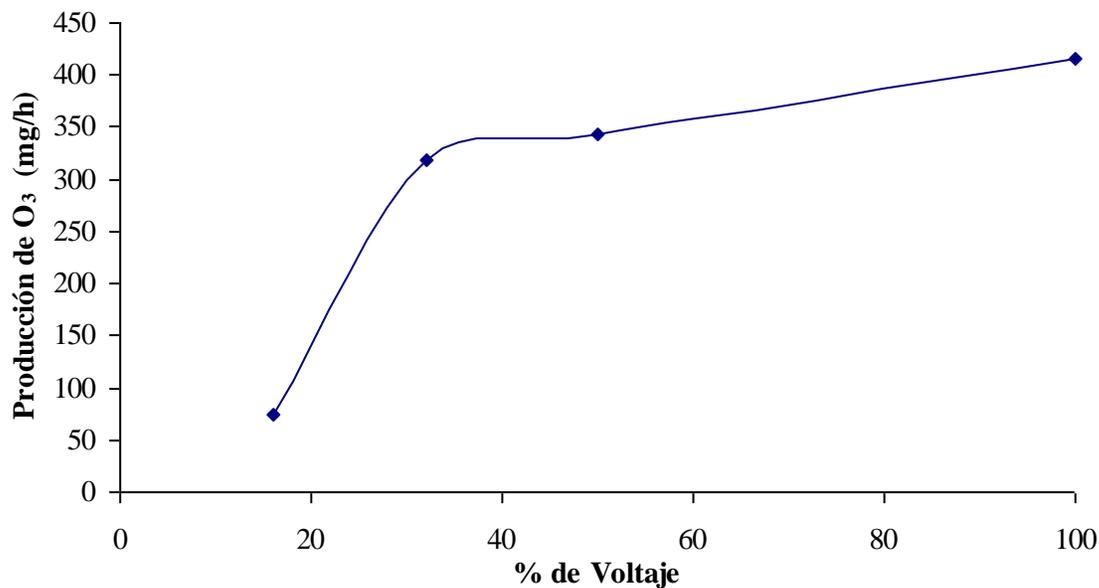


Figura A1. Producción de O₃ en función del voltaje en el equipo.

Anexo 3. Prueba de biodegradabilidad OECD-301-A. Disminución de Carbono Orgánico Disuelto

Introducción

Las características de interés general con respecto a las pruebas de biodegradabilidad son discutidas en "*Procedimientos generales y preparaciones*", se sugiere su consulta antes de iniciar el trabajo experimental. Para este método en especial, la sustancia de prueba debe tener una solubilidad en agua de al menos 100 mg/L y no ser volátil. El contenido de carbono orgánico disuelto (COD) y la pureza o cantidades relativas de los principales componentes de la muestra deben de preferencia ser conocidos. La prueba es prácticamente la misma que la ISO 7827-1984. Es similar a la prueba de OECD modificada (301E) y su diferencia radica en que permite el uso de densidades microbianas más altas.

Fundamento de la prueba

Un volumen determinado de medio mineral preinoculado, conteniendo una concentración conocida de la sustancia de prueba (entre 10 y 40 mg COD/L) como única fuente de carbono orgánico es mantenida con aireación constante en la oscuridad o con luz difusa a 22 +/-2 °C. El curso de la degradación es monitoreado por medio del análisis de la concentración de COD a intervalos frecuentes de tiempo durante un período de 28 días. El grado de biodegradación es calculado a partir de la cantidad de COD removida (corregida por medio de un blanco de inóculo utilizado como control) con respecto al porcentaje de la concentración inicialmente presente en el medio. También puede calcularse la biodegradación primaria del compuesto original por medio de análisis químicos suplementarios realizados al principio y final del período de incubación.

Descripción del método

Equipo:

- Matraces Erlenmeyer de 250 mL a 2 L, dependiendo del volumen necesario para realizar el análisis de COD. Los matraces deben ser cuidadosamente limpiados, por ejemplo con solución de ácido clorhídrico-alcohol, enjuagados y secados antes de cada



prueba.

- Agitador para contener los matraces cónicos, con control automático de temperatura o a temperatura ambiente constante y con suficiente fuerza como para mantener condiciones aerobias en todos los matraces.
- Aparato de filtración con membranas adecuadas.
- Analizador de COD
- Medidor de oxígeno disuelto, para comprobar que los matraces se encuentran bajo condiciones aerobias
- Centrífuga

Agua

Debe de utilizarse agua desionizada o destilada, libre de concentraciones inhibitorias de sustancias tóxicas (ejemplo Cu^{2+}). No debe de contener más de un 10% de carbono orgánico disuelto, pues introduciría un error a la sustancia de prueba. Se requiere agua con alta pureza para eliminar valores altos del blanco. La contaminación del agua puede ser causada por impurezas propias, por las resinas de intercambio iónico y material lisado de bacterias y algas.

Para cada corrida de pruebas, usar un sólo lote de agua a la que previamente se le habrá determinado la concentración de COD presente.

Soluciones patrón de medio mineral

Preparar las siguientes soluciones patrón usando reactivos de grado analítico:

Solución a:

Fosfato monobásico de potasio, KH_2PO_4 8.50 g
 Fosfato dibásico de potasio, K_2HPO_4 21.75 g
 Fosfato dibásico de sodio dihidratado, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 33.40 g
 Cloruro de amonio, NH_4Cl 0.50 g
 Disolver en agua y aforar a 1 L. El pH de la solución debe ser 7.4



Solución b:

Cloruro de calcio, anhidro, CaCl_2 27.50 g

o

Cloruro de calcio dihidratado, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 36.40 g

Disolver en agua y aforar a 1 L

Solución c:

Sulfato de magnesio heptahidratado, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 22.50 g

Disolver en agua y aforar a 1 L

Solución d:

Cloruro de hierro (III) hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g

Disolver en agua y aforar a 1 L

Nota: En caso de no querer preparar la solución inmediatamente antes de su uso, añadir una gota de HCl concentrado o 0.4 g de EDTA por litro. Si se forma un precipitado en las soluciones patrón, reemplazadas con soluciones recién preparadas.

Preparación del medio mineral

Mezclar 10 mL de solución (a) con 800 mL de agua, añadir 1 mL de solución (b), (c) y (d).

Aforar a 1 L con agua.

Soluciones patrón de sustancias de prueba

Cuando la solubilidad de la sustancia de prueba excede 1 g/L, disolver 1-10 g, de sustancia de prueba o de referencia en agua y aforar a 1 L. Otra opción es preparar soluciones patrón en medio mineral o añadir la sustancia directamente al medio mineral, permitiendo su completa disolución antes de continuar con el procedimiento de montaje.



Inóculo

El inóculo puede derivarse de una gran variedad de fuentes: Iodos activados, efluentes de aguas residuales, aguas superficiales, suelo o una mezcla de éstos.

Inóculo a partir de Iodos activados

Colectar una muestra fresca de Iodos activados, a partir de un tanque de aireación de planta de tratamiento de aguas residual es o un reactor a escala de laboratorio que trate principalmente aguas residuales domésticas. Si es necesario, remover las partículas gruesas por filtración a través de un tamiz fina y mantener el lodo bajo condiciones aerobias.

Alternativamente, después de retirar las partículas gruesas, centrifugar (por ejemplo 1100 g durante 10 minutos). Descartar el sobrenadante. El lodo debe ser lavado con medio mineral. Resuspender el lodo concentrado en medio mineral para obtener una concentración final de 3-5 g de sólidos suspendidos/L. Mantener en aireación hasta su uso.

El Iodo puede ser obtenido de una planta de tratamiento convencional. Sin embargo, si fue obtenido de una planta con alto tasa de tratamiento, o si se sospecha de la presencia de inhibidores, debe ser lavado. Mezclar perfectamente el lodo y dejar sedimentar o centrifugar. Descartar el sobrenadante y resuspender el lodo lavado en el mismo volumen de medio mineral. Repetir el procedimiento hasta que se considere que el lodo está libre del exceso de sustrato o inhibidores. Después de resuspender por completo, o con el lodo sin tratar, tomar una muestra para la determinación del peso seco de los sólidos suspendidos.

Otra alternativa es homogenizar el lodo activado para obtener una concentración de 3-5 g de sólidos suspendidos/L. Tratar el Iodo en una mezcladora a velocidad media durante 2 minutos. Dejar sedimentar el lodo mezclado por 30 minutos o más si se requiere, decantar el líquido que será utilizado como inóculo (10 mL/L de medio mineral).

Otras fuentes de inóculo

El inóculo puede obtenerse del efluente secundario de una planta de tratamiento o de un



reactor de laboratorio que trate principalmente aguas domésticas. Colectar una muestra fresca y mantenerla bajo condiciones aerobias durante el transporte. Dejar sedimentar por 1 hora o filtrar a través de filtro de papel grueso. Guardar el sobrenadante decantado o filtrado aerobio hasta su uso. Este tipo de inóculo será utilizado en una proporción de más de 100 mL por litro de medio mineral.

Otra fuente de obtención del inóculo es el agua superficial. En este caso, colectar una muestra de agua superficial de río, lago, etcétera y mantenerla bajo condiciones aerobias hasta su uso. Si es necesario, concentrar el inóculo por filtración o centrifugación.

Preacondicionamiento del inóculo

El inóculo puede ser preacondicionado, pero no preadaptado a la sustancia de prueba. El preacondicionamiento consiste en mantener en aireación el lodo activado (en medio mineral) o el efluente secundario por 5-7 días a la temperatura de prueba. El preacondicionamiento en ocasiones provee de precisión al método de prueba, disminuyendo el valor del blanco.

Preparación de matraces

A modo de ejemplo, tomar 800 mL de medio mineral y colocarlos en matraces de 2 litros, añadir el volumen suficiente de solución patrón de la sustancia de prueba y de referencia, según sea el caso, para obtener una concentración equivalente entre 10 y 40 mg COD/L. Registrar el pH, ajustar el valor a 7.4. Inocular los matraces con el lodo activado u otra fuente de inóculo para obtener una concentración final no mayor de 30 mg sólidos suspendidos totales/L. Preparar también controles del inóculo en el medio mineral pero sin la sustancia de referencia.

De ser necesario, utilizar un matraz para verificar el posible efecto inhibitorio de la sustancia de prueba por medio de la inoculación de una solución conteniendo concentraciones comparables de la sustancia de prueba y de referencia en el medio mineral.

De igual manera, si se requiere verificar la degradación abiótica de la sustancia de prueba, utilizar un matraz conteniendo una solución estéril sin inóculo. Dicha solución se esteriliza a



través de filtración por membrana (0.2-0.45 μm) o mediante la adición de una sustancia tóxica I a la concentración apropiada. Si se utiliza la filtración a través de membrana, tomar las I muestras asépticamente para mantener condiciones de esterilidad.

Adicionalmente, si se sospecha que la sustancia de prueba puede ser adsorbida en vidrio, lodo, etc., de acuerdo a los resultados obtenidos previamente, se debe incluir un matraz que contenga solución de sustancia de prueba, el inóculo y un agente esterilizante.

Aforar todos los volúmenes a 1 L con medio mineral y mezclar perfectamente. Tomar una muestra de cada matraz para determinar la concentración inicial de COD por duplicado. Tapar los matraces con papel aluminio, de manera que se permita el libre intercambio de aire entre el matraz y la atmósfera circundante. Finalmente, colocar los matraces en la incubadora con agitación e iniciar la prueba.

Distribución de los matraces

En una corrida típica, se utilizan los siguientes matraces:

- Matraz 1 y 2 que contiene la sustancia de prueba y el inóculo (suspensión de prueba, una sola dilución)
- Matraz 3 y 4 que solamente contiene inóculo y medio mineral (blanco del inóculo).
- Matraz 5 que contiene el compuesto de referencia y el inóculo (control del procedimiento); y cuando sea necesario también incluir:
- Matraz 6 que contiene la sustancia de prueba y el agente esterilizante (control de degradación abiótico estéril).
- Matraz 7 que contiene la sustancia de prueba, el inóculo y el agente esterilizante (control de adsorción).
- Matraz 8 que contiene la sustancia de prueba, el compuesto de referencia y el inóculo (control de toxicidad).

Procedimiento

Cuantificación de COD

A lo largo del período de prueba, determinar las concentraciones de COD de las muestras en cada matraz por duplicado a intervalos de tiempo conocidos. Es obligatorio cuantificar la concentración de COD en la suspensión de prueba y el blanco del inóculo al mismo tiempo. Se recomienda monitorear la concentración de COD en los demás matraces. Sin embargo, esto no siempre es posible.

Muestreo

Tomar una muestra compuesta por el volumen mínimo de la suspensión de prueba necesaria para cada determinación de COD. Antes de realizar el muestreo eliminar cualquier pérdida por evaporación en los matraces, mediante adición de agua en la cantidad necesaria para recuperar el volumen anterior. Mezclar perfectamente el medio de cultivo, para que el material adherido a la pared del matraz sea rediseuelto o resuspendido. Filtrar a través de membrana o centrifugar la muestra inmediatamente después de ser tomada. Analizar el filtrado o centrifugado el mismo día, de otra manera almacenar a 2-4 °C por un máximo de 48 h o a -18°C para periodos más largos.

Frecuencia de muestreo

Asegurar que un número suficiente de muestras sean tomadas para permitir valorar el porcentaje de remoción del periodo de 10 días a ser valorado. El nivel de aceptación para las pruebas de biodegradabilidad rápida aerobia es de 70% de remoción de COD, este debe ser alcanzado en un periodo de 10 días dentro de los 28 días que dura la prueba. El periodo de 10 días inicia cuando el grado de biodegradación ha alcanzado un 10% de COD y debe terminar antes del día 28 de la prueba. No se proponen tiempos de muestreo específicos. Si los análisis son llevados a cabo el día del muestreo, programar la siguiente considerando los resultados del mismo. Si son preservadas, tomar muestras diariamente o cada 2 días. Analizar primero las últimas muestras (28 días), y por selección de muestras apropiadas, es posible obtener una buena descripción de la curva de biodegradación con relativamente pocas determinaciones. Por supuesto, si las últimas muestras (28 días) no muestran degradación, el experimento se



da por terminado.

Datos y reporte

Los datos obtenidos deberán ser organizados en una hoja de datos.

El porcentaje de degradación (D_t) correspondiente a cada tiempo de muestreo, puede ser obtenido a través las determinaciones por duplicado de COD en cada matraz con sustancia de prueba y registrando el valor promedio para verificar la validez de la prueba. El cálculo es realizado aplicando la siguiente ecuación:

$$D_t = \frac{1 - C_t - C_{bl(t)}}{C_0 - C_{bl(0)}} \times 100$$

donde:

D_t = % de degradación al tiempo t,

C_0 = concentración inicial promedio de COD en el medio de cultivo inoculado conteniendo la sustancia de prueba (mg COD/L),

C_t = concentración promedio de COD en el medio de cultivo inoculado conteniendo la sustancia de prueba al tiempo t (mg COD/L),

$C_{bl(0)}$ = concentración inicial promedio de COD en el blanco inoculado en el medio mineral (mgCOD/L),

$C_{bl(t)}$ = concentración promedio en el blanco inoculado en el medio mineral al tiempo t (mgCOD/L).

Todas las concentraciones son determinadas experimentalmente. Si la prueba ha cumplido con los criterios de validez, construir una gráfica para seguir el curso de las biodegradación, utilizando los valores promedio los matraces con la sustancia de prueba. Calcular y reportar el porcentaje de remoción alcanzado en la meseta, al final de la prueba y/o en el periodo de diez días según sea apropiado.

Cuando estén disponibles datos de análisis químicos específicos, calcular la biodegradabilidad primaria. Para ello aplicar la siguiente fórmula:



$$D_t = \frac{S_b - S_a}{S_b} \times 100$$

donde:

D_t = % de degradación primaria al tiempo t , normalmente 28 días,

S_a = Cantidad residual de la sustancia química en el medio incubado al final de la prueba (mg),

S_b = Cantidad residual de la sustancia química en el control de degradación abiótico al final de la prueba (mg).

Cuando se incluye un control de degradación abiótico estéril, calcular el porcentaje de degradación abiótica a partir de:

$$\% \text{ de degradación} = \frac{C_{s(0)} - C_{s(t)}}{C_{s(0)}} \times 100$$

donde:

$C_{s(0)}$ = Concentración de COD en el control estéril al día cero,

$C_{s(t)}$ = Concentración de COD en el control estéril al día t .

Validez de la prueba

La prueba se considera como válida si la diferencia de los valores por duplicado de remoción de la sustancia química en la meseta, al final de la prueba o durante el período de 10 días es menor que 20% y si el porcentaje de degradación del compuesto de referencia ha alcanzado el nivel de aprobación a los 14 días. Si cualquiera de estas condiciones no es alcanzada, la prueba debe ser repetida. Debido a lo estricto de los métodos, los valores bajos no necesariamente significan que la sustancia de prueba no sea biodegradable a condiciones ambientales, pero indica que se requerirán otras determinaciones para establecer la biodegradabilidad de la misma.

Si en el control de toxicidad, que contiene la sustancia de prueba y el compuesto de



referencia, se alcanza menos de 35% de degradación cuantificada como disminución de COD en 14 días, se puede considerar que la sustancia de prueba presenta un efecto inhibitorio. La corrida deberá ser repetida, utilizando concentraciones más bajas de la sustancia de prueba (si esto no afecta la precisión en la determinación de COD) y/o una mayor concentración de inóculo, pero no mayor de 30 mg sólidos/L.

- **Tiempo lag:** En casi todas las curvas de degradación puede ser observado. Se define normalmente como el tiempo desde la inoculación hasta que el porcentaje de degradación ha alcanzado al menos un 10% de remoción del contenido inicial de COD. El tiempo lag es altamente variable y poco reproducible. Se expresa en días.
- **Fase de degradación:** Se define como el intervalo de tiempo entre el final de la fase lag hasta que se alcanza aproximadamente un 90% de nivel máximo de degradación. Se expresa en días.
- **Período de 10 días:** Los 10 días posteriores a que se ha alcanzado un 10% de degradación.

