

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**ESTUDIO DE UN SISTEMA PARA EL TRATAMIENTO DE
EFLUENTES CONTAMINADOS CON COMPUESTOS
SURFACTANTES POR UN MÉTODO FENTON Y FENTON
MODIFICADO CON UN AGENTE QUELANTE (EDTA)**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA**

TAMARA ANDREA ISCH ZAMBRANO

tamaraisch@hotmail.com

DIRECTORA: ING. FLORINELLA MUÑOZ BISESTI, Ph.D.

florinella.munoz@epn.edu.ec

Quito, mayo 2016

© Escuela Politécnica Nacional (2016)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Tamara Andrea Isch Zambrano, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Tamara Andrea Isch Zambrano
C.C. 171626573-9

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por la Srta. Tamara Andrea Isch Zambrano bajo mi supervisión.

Ing. Florinella Muñoz Bisesti, Ph.D.

DIRECTORA DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto interno PII-DCN-002-2014: “Diseño de una planta piloto para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos surfactantes por un método Fenton o Fenton modificado con agente quelante EDTA”, que se ejecutó en el Departamento de Ciencias Nucleares.

AGRADECIMIENTOS

DEDICATORIA

*A mis papis y mi ñaña,
quienes son el impulso
que mueve mi vida.*

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
ABREVIATURAS	xiv
GLOSARIO	xv
RESUMEN	xvii
INTRODUCCIÓN	xix
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Efectos de los surfactantes en el ambiente	1
1.1.1 Generalidades de los surfactantes	1
1.1.1.1 Tensión superficial y los surfactantes	2
1.1.1.2 Concentración micelar crítica	4
1.1.1.3 Clasificación de los surfactantes	6
1.1.1.3 Aplicaciones de los surfactantes	8
1.1.2 Surfactantes empleados en este estudio	10
1.1.2.1 Lauril sulfato de sodio	10
1.1.2.2 Sulfonato de alquil benceno lineal	11
1.1.2.3 Sulfosuccinato de sodio	12
1.1.3 Los surfactantes como contaminantes emergentes	13
1.2 Procesos Fenton tradicional y Fenton modificado con la adición de EDTA	16
1.2.1 Peróxido de hidrógeno en procesos oxidativos	16
1.2.2 Proceso Fenton tradicional como proceso de oxidación avanzada	16
1.2.3 Proceso Fenton modificado	22
1.2.3.1 Proceso Fenton modificado con NTA	24
1.2.3.2 Proceso Fenton modificado con DTPA	24
1.2.3.3 Proceso Fenton modificado con EDTA	25
1.2.4 Catálisis homogénea en el proceso Fenton modificado	26
2. PARTE EXPERIMENTAL	29
2.1 Evaluación de la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno y de la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el sulfato ferroso en la remoción de lauril sulfato de sodio a través del método Fenton tradicional	29
2.1.1 Reactivos y equipos empleados en la experimentación	29
2.1.2 Preparación del efluente contaminado con lauril sulfato de sodio (LSS)	30
2.1.3 Tratamiento del efluente sintético de LSS con el método Fenton tradicional	31

2.2 Evaluación de la influencia de la presencia del complejo EDTA-Fe ²⁺ y del complejo EDTA-Fe ³⁺ , en la remoción de lauril sulfato de sodio a través de un método Fenton modificado	32
2.2.1 Preparación del efluente contaminado con LSS	32
2.2.2 Tratamiento del efluente sintético de LSS con el método Fenton modificado	32
2.2.3 Tratamiento del efluente sintético de LSS sólo con la acción de peróxido de hidrógeno	34
2.2.4 Tratamiento del efluente sintético de LSS con otras concentraciones de complejo en el método Fenton modificado	34
2.3 Evaluación de la degradación alcanzada en una mezcla de los surfactantes lauril sulfato de sodio, sulfonato de alquil benceno lineal y sulfosuccinato de sodio sometidos a las mejores condiciones de tratamiento encontradas	35
2.3.1 Preparación de los efluentes contaminados con sulfonato de alquil benceno lineal (LAS), sulfosuccinato de sodio (SS) y una mezcla de los tres surfactantes	35
2.3.2 Tratamiento de los efluentes sintéticos con las mejores condiciones de tratamiento encontradas	35
2.4 Diseño de una planta piloto de 30 m ³ /día para el tratamiento de los efluentes y análisis de los costos del tratamiento de los efluentes con surfactantes	36
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
3.1 Evaluación de la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno y de la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el sulfato ferroso en la remoción de lauril sulfato de sodio (LSS) a través del método Fenton tradicional	38
3.1.1 Remoción de LSS con [LSS] ₀ = 1 000 ppm	38
3.1.2 Remoción de LSS con [LSS] ₀ = 1 500 ppm	41
3.1.3 Discusión y selección de las mejores condiciones en la remoción de LSS con el método Fenton tradicional	44
3.2 Evaluación de la influencia de la presencia del complejo EDTA-Fe ²⁺ y del complejo EDTA-Fe ³⁺ , en la remoción de lauril sulfato de sodio a través de un método Fenton modificado	46
3.2.1 Remoción de LSS con complejo EDTA-Fe ²⁺	47
3.2.2 Remoción de LSS con complejo EDTA-Fe ³⁺	49
3.1.3 Discusión y selección de las mejores condiciones en la remoción de LSS con el método Fenton modificado	51
3.1.4 Remoción de LSS solo con la acción de H ₂ O ₂	52
3.1.5 Remoción de LSS con otras concentraciones de complejo EDTA-Fe ²⁺	55

3.3. Evaluación de la degradación alcanzada en una mezcla de los surfactantes lauril sulfato de sodio, sulfonato de alquil benceno lineal y sulfosuccinato de sodio sometidos a las mejores condiciones de tratamiento encontradas	58
3.4 Diseño de una planta piloto de 30 m ³ /día para el tratamiento de los efluentes y análisis de los costos del tratamiento de los efluentes con surfactantes	62
3.4.1 Consideraciones para el diseño	62
3.4.2 Balance de masa, energía y selección de equipos para la planta piloto de tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes	63
3.4.2 Análisis de los costos del tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes	73
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	77
4.1 Conclusiones	77
4.2 Recomendaciones	78
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
ANEXOS	89

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Fenómenos que se producen en las diferentes interfases	3
Tabla 1.2.	Principales características del lauril sulfato de sodio (LSS)	11
Tabla 1.3.	Principales características del sulfonato de alquil benceno lineal (LAS)	12
Tabla 1.4.	Principales características del sulfosuccinato de sodio (SS)	13
Tabla 2.1.	Reactivos empleados en el desarrollo experimental del presente estudio	29
Tabla 2.2.	Reactivos empleados en la determinación de los surfactantes	30
Tabla 2.3.	Equipos usados en la experimentación	30
Tabla 2.4.	Tratamientos y sus respectivas variables aplicados para la degradación de LSS en el método Fenton tradicional	31
Tabla 2.5.	Tratamientos y sus respectivas variables aplicados para la degradación de LSS en el método Fenton modificado	33
Tabla 3.1.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1$ y diferentes $[H_2O_2]$	39
Tabla 3.2.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 2:1$ y diferentes $[H_2O_2]$	39
Tabla 3.3.	Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el procesos de degradación de LSS con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional a dos diferentes $[H_2O_2]$ y dos diferentes relaciones molares $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$	41
Tabla 3.4.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1$ y diferentes $[H_2O_2]$	42
Tabla 3.5.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método	

	Fenton tradicional con una relación molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 2:1$ y diferentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$	42
Tabla 3.6.	Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el proceso de degradación de LSS con $[\text{LSS}]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional a dos diferentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$ y dos diferentes relaciones molares $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$	44
Tabla 3.7.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA- Fe^{2+} a diferentes relaciones $[\text{EDTA}]:[\text{Fe}]$	47
Tabla 3.8.	Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el proceso de degradación de LSS tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA- Fe^{2+} y dos diferentes relaciones molares $[\text{EDTA}]:[\text{Fe}]$	49
Tabla 3.9.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA- Fe^{3+} a diferentes relaciones $[\text{EDTA}]:[\text{Fe}]$	49
Tabla 3.10.	Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el proceso de degradación de LSS tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA- Fe^{3+} y dos diferentes relaciones $[\text{EDTA}]:[\text{Fe}]$	50
Tabla 3.11.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente de LSS tratado solo con la acción de H_2O_2	52
Tabla 3.12.	Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el proceso de degradación de LSS tratado con un método Fenton tradicional, un tratamiento Fenton modificado con complejo EDTA- Fe^{2+} y EDTA- Fe^{3+} y solo con la acción de H_2O_2	54
Tabla 3.13.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente de LSS tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA- Fe^{2+} a diferentes concentraciones de complejo	55
Tabla 3.14.	Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el proceso de degradación de LSS tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA- Fe^{2+} a tres diferentes concentraciones de complejo	57

Tabla 3.15.	Variación de la concentración de surfactante [ppm] con el tiempo, en un efluente con LSS, LAS, SS y una mezcla de los tres tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe ²⁺ a las mejores condiciones determinadas	58
Tabla 3.16.	Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el proceso de degradación de LSS, LAS, SS y una mezcla de los tres surfactantes en un efluente tratado en un método Fenton modificado a las mejores condiciones determinadas	60
Tabla 3.17.	Cantidades de reactivos necesarios para la operación de planta piloto de 30 m ³ /día para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes	63
Tabla 3.18.	Consumo energético necesario para la operación de la planta piloto de 30 m ³ /día para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes	63
Tabla 3.19.	Listado de equipos seleccionados para la planta piloto de 30 m ³ /día para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes	64
Tabla 3.20.	Hoja de especificaciones de los tanques para formación del complejo	68
Tabla 3.21.	Hoja de especificaciones de las bombas centrífugas para el complejo	69
Tabla 3.22.	Hoja de especificaciones del tanque para el proceso Fenton	70
Tabla 3.23.	Hoja de especificaciones de la bomba centrífuga para el efluente tratado	71
Tabla 3.24.	Hoja de especificaciones del filtro prensa	72
Tabla 3.25.	Tiempos de operación propuestos para cada equipo	73
Tabla 3.26.	Costos de los equipos necesarios para la implementación de una planta de tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes	73
Tabla 3.27.	Costo de consumo de energía eléctrica para la operación de la planta piloto	74
Tabla 3.28.	Costo de los reactivos necesarios para la operación de la planta piloto para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes	74

Tabla 3.29.	Costos de implementación y operación de una planta piloto para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes (Proyección = 10 años)	75
Tabla 3.30.	Costos de implementación y operación de una planta piloto para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes con la adquisición del complejo (Proyección = 10 años)	76
Tabla AII.1.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 1\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1$	93
Tabla AII.2.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 1\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 2:1$	94
Tabla AII.3.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 2\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1$	94
Tabla AII.4.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 2\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 2:1$	95
Tabla AII.5.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 1\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1$	95
Tabla AII.6.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 1\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 2:1$	96
Tabla AII.7.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 2\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1$	96
Tabla AII.8.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 2\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 2:1$	97

Tabla AII.9.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe ²⁺ y una relación molar [EDTA]:[Fe] = 1:1	97
Tabla AII.10.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe ²⁺ y una relación molar [EDTA]:[Fe] = 2:1	98
Tabla AII.11.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe ³⁺ y una relación molar [EDTA]:[Fe] = 1:1	98
Tabla AII.12.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe ³⁺ y una relación molar [EDTA]:[Fe] = 2:1	99
Tabla AII.13.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado con $[H_2O_2] = 1\ 000$ ppm	99
Tabla AII.14	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton modificado con complejo $[EDTA-Fe^{2+}] = 0,02$ M	100
Tabla AII.15.	Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton modificado con complejo $[EDTA-Fe^{2+}] = 0,04$ M	100
Tabla AII.16.	Variación de la concentración de LAS [ppm] con el tiempo, en un efluente tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe ²⁺ bajo las mejores condiciones determinadas	101
Tabla AII.17.	Variación de la concentración de SS [ppm] con el tiempo, en un efluente tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe ²⁺ bajo las mejores condiciones determinadas	101
Tabla AII.18.	Variación de la concentración de surfactante [ppm] con el tiempo, en un efluente de mezcla de los surfactantes en estudio tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe ²⁺ bajo las mejores condiciones determinadas	102
Tabla AIII.1.	ANOVA para la degradación de LSS por un método Fenton tradicional	103

Tabla AIII.2.	ANOVA para la degradación de LSS por un método Fenton modificado	103
Tabla AIII.3.	ANOVA para la degradación de LSS con diferentes concentraciones de complejo EDTA-Fe ²⁺	104
Tabla AIII.4.	ANOVA para la degradación de LSS, LAS, SS y una mezcla de los tres surfactantes en un tratamiento bajo las mejores condiciones determinadas	104

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Procesos de adsorción y desorción de los surfactantes	3
Figura 1.2.	Esquema que representa la estructura de una micela	4
Figura 1.3.	Esquema de otras agregaciones micelares	5
Figura 1.4.	Variación de las propiedades de dos soluciones de surfactantes en función de la concentración	5
Figura 1.5.	Representación de la carga del grupo hidrofílico de un surfactante no iónico en una solución acuosa	6
Figura 1.6.	Representación de la carga del grupo hidrofílico de un surfactante aniónico en una solución acuosa	7
Figura 1.7.	Representación de la carga del grupo hidrofílico de un surfactante catiónico en una solución acuosa	7
Figura 1.8.	Representación de la carga del grupo hidrofílico de un surfactante anfótero en una solución acuosa	8
Figura 1.9.	Estructura del lauril sulfato de sodio	11
Figura 1.10.	Estructura del sulfonato de alquil benceno lineal	12
Figura 1.11.	Estructura del sulfosuccinato de sodio	13
Figura 1.12.	Mecanismo de radicales libres de Haber-Weiss	18
Figura 1.13.	Mecanismos de reacción e intermediarios de las teorías planteadas	21
Figura 1.14.	Estructuras de: a) DTPA, b) EDTA y c) NTA	23
Figura 1.15.	Representación del complejo EDTA-metal	25
Figura 3.1.	Variación del porcentaje de LSS remanente en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con diferentes $[H_2O_2]$ y diferentes relaciones molares $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$. Inserto: Linealización de los datos para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden	40
Figura 3.2.	Variación del porcentaje de LSS remanente en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con diferentes $[H_2O_2]$ y diferentes relaciones molares $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$.	

	Inserto: Linealización de los datos para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden	43
Figura 3.3.	Diagrama de Pareto estandarizado para la disminución de la concentración de LSS en un tratamiento Fenton tradicional ($\alpha = 0,05$)	45
Figura 3.4.	Variación del porcentaje de LSS remanente en un efluente tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe ²⁺ y diferentes relaciones [EDTA]:[Fe]. Inserto: Linealización de los datos para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden	47
Figura 3.5.	Variación del porcentaje de LSS remanente en un efluente tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe ³⁺ y diferentes relaciones [EDTA]:[Fe]. Inserto: Linealización de los datos para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden	50
Figura 3.6.	Diagrama de Pareto estandarizado para la disminución de la concentración de LSS en un tratamiento Fenton modificado con EDTA ($\alpha = 0,05$)	51
Figura 3.7.	Variación del porcentaje de LSS remanente en un efluente tratado con un método Fenton tradicional, un tratamiento Fenton modificado con complejo EDTA-Fe ²⁺ y EDTA-Fe ³⁺ y solo con la acción de H ₂ O ₂	53
Figura 3.8.	Linealización de los datos de variación de [LSS] para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden, en un efluente tratado con un método Fenton tradicional, un tratamiento Fenton modificado con complejo EDTA-Fe ²⁺ y EDTA-Fe ³⁺ y solo con la acción de H ₂ O ₂	54
Figura 3.9.	Variación del porcentaje de LSS remanente en un efluente tratado en un método Fenton modificado con diferentes [EDTA-Fe ²⁺]. Inserto: Linealización de los datos para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden	56
Figura 3.10.	Relación entre las constantes de velocidad y la concentración de complejo EDTA-Fe ²⁺ en un proceso Fenton modificado para la degradación de LSS	57
Figura 3.11.	Variación del porcentaje de LSS, LAS, SS y una mezcla de los tres surfactantes en un efluente tratado a las mejores condiciones determinadas. Inserto: Linealización de los datos para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden	59

Figura 3.12.	Gráfico de medias e intervalos LSD para LSS, LAS, SS y una mezcla de los tres surfactantes en un efluente tratado a las mejores condiciones determinadas	61
Figura 3.13.	Diagrama de bloques (BFD) de la planta piloto para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes	65
Figura 3.14.	Diagrama de flujo del proceso (PFD) de la planta piloto para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes	66
Figura 3.15.	Diagrama de distribución en planta (Layout) de la planta piloto para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes	67
Figura AI.1.	Curva de calibración de LSS en el método espectrofotométrico UV-VIS a 652 nm	91
Figura AI.2.	Curva de calibración de LSS en el método conductimétrico desarrollado	92

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Métodos de determinación de surfactantes empleados en el estudio	91
ANEXO II	
Resultados obtenidos por espectrofotometría y conductimetría para todos los experimentos realizados	94
ANEXO III	
Análisis estadísticos realizados	104

ABREVIATURAS

ANOVA: Análisis de varianza

BFD: Diagrama de bloques del proceso (Block flow diagram)

CMC: Concentración micelar crítica

DTPA: Pentaacetato de dietilentriamina

EDTA: Ácido etildiaminotetraacético

LAS: Alquil Benceno Sulfonato

LSD: Diferencia mínima significativa (Least Significant Difference)

LSS: Lauril sulfato de sodio

N.A.: No aplica

NTA: Ácido nitrilotriacético

PFD: Diagrama de flujo del proceso (Process Flow Diagram)

SS: Sulfosuccionato de sodio

GLOSARIO

Anfífilo: Es una sustancia que posee una doble afinidad, que se define desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar-apolar (Salager, 2002, p. 2).

Diagrama de Pareto: Es una herramienta estadística de representación gráfica de barras, donde se muestran los factores ordenados de manera decreciente por el efecto que ocasionaron en los datos (Krajewski y Ritzman, 1999, p. 87).

Eutrofización: Se trata de un proceso de envejecimiento acelerado de los cuerpos de agua. Consiste en el enriquecimiento en nutrientes de las aguas, que provoca un crecimiento excesivo de algas y otras plantas verdes, las cuales al morir generan residuos orgánicos que consumen gran parte del oxígeno disuelto, con afectación a la vida acuática. La reducción dramática del oxígeno disuelto promueve el crecimiento de organismos anaeróbicos (Romero, 2010, p. 66).

Número CAS: Es un identificador numérico permanente y único que otorga el Servicio de Resúmenes Químicos (Chemical Abstract Service o CAS) de la Sociedad Química Americana a cada sustancia descrita en la literatura. Es un estándar universalmente aceptado para definir y describir a las sustancias (CAS, 2015, p. 1).

Quelante: Corresponde al tipo de sustancias que tienen la propiedad de fijar iones metálicos a través de múltiples enlaces coordinados para formar un complejo molecular. Son capaces de mantener al metal en una forma soluble en condiciones donde el metal precipitaría de no ser por el complejo formado. También son secuestradores de metales pesados (Albano y Miller, 2001, p. 265; Oviedo y Rodríguez, 2003, p. 901).

Recalcitrante: Corresponde a los contaminantes que por tener una estructura muy estable químicamente, se resisten al ataque de microorganismos o de cualquier mecanismo de degradación sea biológico o químico (Álvarez, Cervantes y Gortares, 2013, p. 44).

Scavenger: Es una sustancia que, en una reacción química, consume uno o varios de los reactivos o provoca que estos se vuelvan inactivos. Se le conoce también como barredor. (Jiang, Pang, Ouyang, Ma y Jiang, 2010, p. 815).

RESUMEN

El presente trabajo corresponde al estudio de un sistema para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos surfactantes por un método Fenton y Fenton modificado con EDTA, un agente quelante.

Los surfactantes seleccionados para el estudio fueron lauril sulfato de sodio (LSS), alquil benceno sulfonato (LAS) y sulfosuccinato de sodio (SS), debido a que corresponden al espumante, tensoactivo y humectante más empleados, tanto para aplicaciones domésticas como para aplicaciones industriales. La determinación de estos compuestos se realizó por un método espectrofotométrico y un método conductimétrico.

Para la determinación de las mejores condiciones del proceso de oxidación Fenton de efluentes contaminados con surfactantes se trabajó con LSS como surfactante modelo.

En el método Fenton tradicional ($\text{pH} = 2,8$) se estudió la influencia de la concentración inicial de surfactante, por lo que se definieron dos niveles para esta variable: 1 000 y 1 500 ppm. Además se estudiaron variables del proceso como la concentración de peróxido de hidrógeno, entre 1 000 y 2 000 ppm y la relación molar peróxido de hidrógeno:iones de hierro, con dos niveles 1:1 y 1:2.

Para el método Fenton modificado con EDTA ($\text{pH} = 7,0$), se trabajó con dos tipos de complejos EDTA-Fe^{2+} y EDTA-Fe^{3+} y se probaron dos relaciones molares entre el agente quelante y los iones de hierro: 1:1 y 1:2, para determinar la influencia de hierro que no estaba acomplejado en el proceso.

Posteriormente, se realizaron ensayos con peróxido de hidrógeno, con el fin de comparar un proceso oxidativo tradicional (solo peróxido de hidrógeno) con procesos de oxidación avanzada Fenton. Se realizaron también ensayos con dos concentraciones diferentes del complejo EDTA-Fe^{2+} , para determinar si este complejo exhibía un comportamiento catalítico.

Finalmente, las mejores condiciones fueron aplicadas al tratamiento de soluciones sintéticas que contenían LAS, SS y una mezcla de los tres surfactantes en estudio, para estudiar su degradación.

Las condiciones que lograron una mayor remoción de LSS fueron: una concentración inicial de 1 500 ppm de surfactante, 1 000 ppm de peróxido de hidrógeno, una relación molar entre el peróxido de hidrógeno y los iones de hierro de 1:1, el uso de complejo EDTA-Fe²⁺ y una relación molar de quelación equivalente a 1:1.

Con estas condiciones, se logró una concentración final del surfactante y de la mezcla de surfactantes que está por debajo del límite máximo permisible estipulado en el TULSMA para descargas a alcantarillado público (2 ppm) en un tiempo de 40 min.

INTRODUCCIÓN

Los surfactantes son sustancias que pueden alterar significativamente las propiedades superficiales de un compuesto y contribuir a la emulsificación y/o suspensión de partículas y a la formación de espumas. Generalmente, su estructura corresponde a un hidrocarburo que contiene entre 10 y 20 átomos de carbono y que constituye el grupo hidrófobo. También poseen un grupo hidrófilo, con o sin carga, que permite la interacción con los medios polares (Ying, 2006, p. 418).

Debido a sus propiedades, las aplicaciones de los surfactantes son variadas. Uno de los principales usos se relaciona con la preparación de productos de limpieza. Esta aplicación determina que se encuentren residuos de estas sustancias en efluentes de lavanderías, escuelas, colegios y hospitales. La presencia de surfactantes en estos efluentes puede provocar una alteración del ecosistema. (Romanelli, Silva y Borrely, 2006, pp. 103-104).

El tratamiento de los efluentes que contienen agentes surfactantes suele presentar algunas complicaciones técnicas debido a la formación de espuma, la cual incrementa la resistencia a la transferencia de oxígeno u ozono, necesaria en algunos tratamientos. Además, debido al ingreso de los gases, se pueden presentar problemas de desbordamientos del líquido (Levitsky, Grinis, Haddad y Levitsky, 2005, p. 244).

Debido a la estructura de los surfactantes y a su complejidad, varios métodos para su tratamiento y descomposición han sido estudiados. Entre ellos se encuentran los biológicos, mecánicos y químicos/fisicoquímicos. Entre los métodos recientemente investigados se encuentran los correspondientes a la aplicación de procesos de oxidación avanzada como las combinaciones O_3/UV u O_3/H_2O_2 y tratamientos con radiaciones ionizantes. Sin embargo, hasta el momento no se ha realizado el estudio de un proceso Fenton modificado con EDTA que pueda ser aplicado a escala piloto o industrial (Amat, Arques, Miranda y Seguí, 2004, p. 560; Naldoni, Schiboula, Bianchi y Bremmer, 2010, pp. 489-491; Oller, Malato y Sánchez-Pérez, 2010, pp. 4 141- 4 166).

Un proceso Fenton tradicional comprende la reacción entre iones ferrosos (Fe^{2+}) y peróxido de hidrógeno para la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, que poseen un alto potencial oxidativo (Jiang et al., 2010, p. 813) e incrementan la facilidad de degradación de los compuestos.

Se ha comprobado que la presencia de complejos de agentes quelantes permite trabajar a valores de pH neutros, al contrario de lo que determina la aplicación del método Fenton tradicional (Neyens y Baeyens, 2003, p. 46). Esto permite disminuir costos del tratamiento del efluente, puesto que procesos como el acondicionamiento a pH ácido y su posterior neutralización se eliminan. Además, algunos estudios proponen que la presencia de complejos EDTA- Fe^{2+} o EDTA- Fe^{3+} incrementaría la velocidad de reacción en la degradación de otros agentes contaminantes, lo cual permitiría reducir el tiempo de tratamiento del efluente (Klamerth, Malato, Agüera y Fernández-Alba, 2013, p. 834; Welch, Davis y Aust, 2002, p. 361).

El lauril sulfato de sodio (LSS), sulfonato de alquil benceno lineal (LAS) y sulfosuccinato de sodio (SS), corresponden a las sustancias tensoactivas de mayor aplicación a escala industrial y doméstica, con un mercado superior al 40 % a nivel mundial y se encuentran en la mayor parte de detergentes comerciales (Scott y Jones, 2000, p. 236).

En Ecuador, entre los potenciales usuarios de un sistema para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes se encuentran las empresas florícolas, escuelas, colegios, hospitales, clínicas, lavanderías, industrias textiles y de alimentos. Para el diseño de una planta de tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes, se tomó como ejemplo una clínica con una capacidad promedio de atención a 40 personas diariamente (INEC, 2012, pp. 45-55). La atención de esa cantidad de pacientes representa la generación diaria de efluentes promedio de 750 L por paciente (Rezaee, Ansari, Khavanin, Sabzali y Aryan, 2005, p. 259). Por este motivo, se plantea el diseño de una planta con capacidad de 30 m³ por día, para el tratamiento de los efluentes de una clínica promedio en Ecuador.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 EFECTOS DE LOS SURFACTANTES EN EL AMBIENTE

1.1.1 GENERALIDADES DE LOS SURFACTANTES

Los surfactantes, también conocidos como tensoactivos, son sustancias que pueden alterar significativamente las propiedades superficiales de una sustancia y contribuir a la emulsificación y/o suspensión de partículas y a la formación de espumas (Ying, 2006, p. 418).

Estos compuestos presentan una doble afinidad, conocida como *anfipatía*. La palabra anfipatía proviene de dos raíces griegas “*amphis*” que quiere decir ambos y “*phatos*” que quiere decir experiencia o sufrimiento. Las sustancias anfífilas por ende, no son totalmente afines a un solo medio, sea este una solución polar o una solución apolar (Hargreaves, 2003, p. 1). Generalmente, la molécula de los surfactantes y de las sustancias anfífilas, puede dividirse en dos partes: un grupo hidrófobo, que usualmente corresponde a un hidrocarburo que contiene entre 10 y 20 átomos de carbono, e incluso puede contener más cuando se encuentran ligados grupos aromáticos; y, un grupo hidrófilo, con o sin carga, que suele contener heteroátomos como O, S, N, o P, que permiten su interacción con los medios polares (Ying, 2006, p. 418).

En cambio, la palabra surfactante viene de la palabra en inglés “surfactant” la cual es contracción de “surface-active substances”, y denota que la sustancia presenta actividad superficial o en la interfase, que es la frontera entre dos líquidos, un gas y un líquido, o un sólido y un líquido (Sanz, Lombraña, De Luis y Varona, 2003, p. 903). Al actuar los surfactantes sobre la interfase, modifican propiedades como la tensión superficial de los líquidos, o la carga electrostática del sólido. Es importante recalcar que no todas las sustancias anfífilas son surfactantes, pero que todos los surfactantes son anfífilos (Hargreaves, 2003, p. 1).

1.1.1.1 Tensión superficial y los surfactantes

Una de las características más importantes de los surfactantes es su capacidad para modificar la tensión superficial de los líquidos, pero para comprender en su cabalidad lo que esto representa, es necesario comprender qué es la tensión superficial.

La tensión superficial se simboliza con la letra griega gamma (γ) o sigma (σ). Esta representa la cantidad de trabajo (fuerza por unidad de longitud) necesario para llevar una molécula a la superficie de un líquido o a la interfase entre dos fases. Las unidades con las que se cuantifica suelen ser N m^{-1} , kg s^{-2} o dyn cm^{-1} (Anton, 2005, p. 2).

La tensión superficial depende, principalmente, de la magnitud de las fuerzas intermoleculares en el seno del líquido, es decir, de las fuerzas de cohesión, que pueden ser de tipo electrostático de Van der Waals, puentes de hidrógeno o incluso de enlace metálico. Sin embargo, la tensión superficial también depende de la naturaleza de las dos fases en contacto, donde ya no solo tienen un papel importante las fuerzas de cohesión, sino también las de adhesión, que se establecen entre las moléculas que entran en contacto en el proceso (Sanz et al., 2003, p. 903). Además, la tensión superficial puede ser modificada con la temperatura. Al calentarse el líquido, el aumento de agitación térmica provoca una menor intensidad de las fuerzas intermoleculares (Anton, 2005, p. 4).

Los surfactantes tienen como función modificar las fuerzas intermoleculares de los líquidos para alterar su tensión superficial. Esto ocurre a través de cambios en las fuerzas de atracción (Anton, 2005, p. 2). A pesar de esta interacción entre el surfactante y el medio en el que se encuentra, es necesario recordar que los surfactantes y las sustancias anfífilas no son afines a un solo medio, por lo que existe una fuerte tendencia a migrar a las interfaces (Hargreaves, 2003, p. 1). Este proceso es espontáneo y se conoce como adsorción, en el cual se produce, además una reducción de la tensión interfacial y se da una orientación de las moléculas de surfactante. La adsorción de un surfactante en una interfase puede darse a través

de los siguientes mecanismos: intercambio iónico, emparejamiento iónico, formación de puentes de hidrógeno, polarización de electrones pi (en núcleos aromáticos), fuerzas de Van der Waals, o por rechazo hidrofóbico (Salager, 1998, p. 2). El proceso de adsorción se da hasta cuando la energía libre de Gibbs, que dictamina la condición de equilibrio y espontaneidad, alcanza un valor cercano a 0. Sin embargo, este equilibrio es de tipo dinámico, entre el proceso de adsorción y el proceso de desorción (Eastoe y Dalton, 2000, p. 106).

Una representación de los procesos de adsorción y desorción, así como del equilibrio dinámico que se alcanza, se presenta en la Figura 1.1.

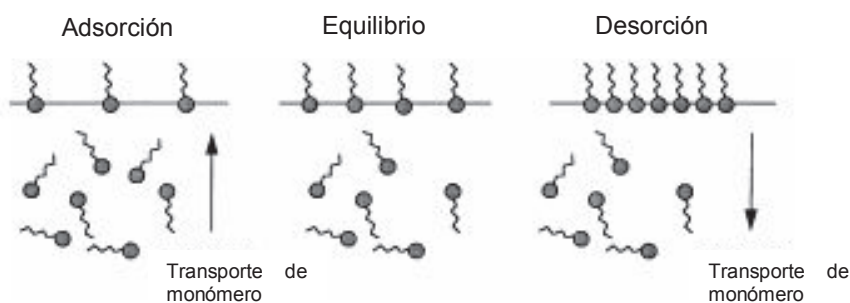


Figura 1.1. Procesos de adsorción y desorción de los surfactantes (Eastoe y Dalton, 2000, p. 106)

De acuerdo con la interfase, se producen algunos fenómenos que son de interés en las aplicaciones de los surfactantes, como se puede apreciar en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Fenómenos que se producen en las diferentes interfases

Interfase	Fenómeno
Líquido-Líquido	Emulsión Solubilización
Líquido-Sólido	Detergencia Lubricación Hidrofobación Humectancia Suspensión Flotación
Líquido-Gas	Formación de espuma

(Salager, 1992, p. 4)

1.1.1.2 Concentración micelar crítica

Una vez que el surfactante se ha adsorbido a las interfases disponibles, comienza a incrementar su concentración monomolecular, hasta que las moléculas se asocian y forman unas estructuras llamadas micelas, una de cuyas representaciones se puede observar en la Figura 1.2 (Ying, 2006, p. 418).

Las micelas son polímeros de asociación, en los cuales el surfactante se acomoda para que su parte apolar tenga una posición más favorable, lo cual permite que la molécula se sustraiga parcialmente de la fase polar (Cserhádi, Forgács y Oros, 2002, p. 338). Cuando inicia la aparición de micelas se ha alcanzado la concentración micelar crítica (cmc), luego de lo cual el incremento de la cantidad de surfactante no tiene efecto sobre la tensión superficial (Ying, 2006, p. 418).

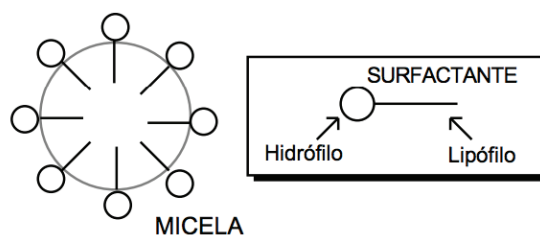


Figura 1.2. Esquema que representa la estructura de una micela
(Eastoe y Dalton, 2000, p. 106)

La formación de micelas depende directamente del efecto de la parte hidrófoba de la molécula, que aumenta con el tamaño de la cadena de hidrocarburo, y del efecto de la parte hidrofílica, específicamente la repulsión de los grupos, particularmente en el caso de surfactantes iónicos (Cserhádi et al., 2002, p. 338). Otros factores influyentes en la concentración micelar crítica son la temperatura y la presencia de alcoholes, electrolitos o mezclas de surfactantes (Okano, Tamura, Nakano, Ueda, Lee y Sugihara, 2000, p. 3 777; Jalali-Heravi y Konouz, 2000, p. 47; Talens-Alesson, 1999, pp. 1 861 – 1 862).

En el caso de que el surfactante se encuentre en una fase apolar, la micela se agrega de forma inversa; mientras que algunos surfactantes naturales, como los

fosfolípidos, suelen asociarse en micelas de tipo membrana bicapa (Cserhádi et al., 2002, p. 338). Representaciones de estos tipos de micelas se pueden observar en la Figura 1.3.

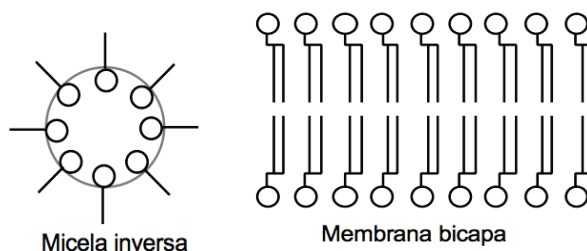


Figura 1.3. Esquemas de otras agregaciones micelares
(Eastoe y Dalton, 2000, p. 106)

En soluciones acuosas, el incremento de la concentración de surfactante y la llegada a la cmc produce una discontinuidad en la de otras propiedades como el descenso del punto de congelación de la solución (descenso crioscópico) o de la conductividad eléctrica, en el caso específico de surfactantes iónicos (Ying, 2006, p. 418). La discontinuidad producida permite identificar la cmc. Estas variaciones se encuentran representadas en la Figura 1.4.

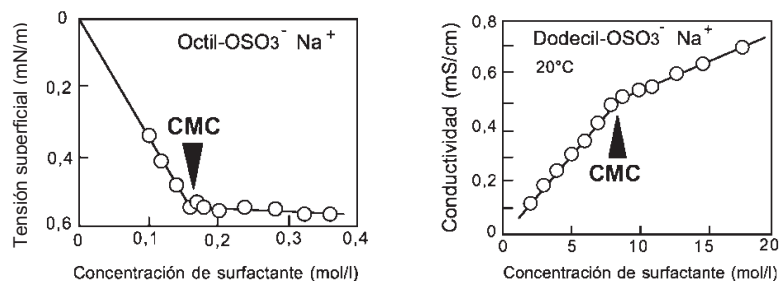


Figura 1.4. Variación de las propiedades de dos soluciones de surfactantes en función de la concentración
(Eastoe y Dalton, 2000, p. 107)

Esta característica permite usar estas propiedades fisicoquímicas para la determinación de la concentración de un surfactante en solución acuosa (Rizzatti, Zanette y Mello, 2009, p. 518).

1.1.1.3 Clasificación de los surfactantes

Los surfactantes pueden ser clasificados de diversas formas: por su estructura, materia prima, aplicación, entre otros. Sin embargo, la clasificación más común está relacionada en la forma de disociarse en una solución acuosa (Ying, 2006, p. 418). Bajo esta clasificación, los surfactantes pueden ser:

- **Surfactantes no iónicos**

Estos surfactantes ocupan el segundo lugar en importancia industrial. Se conocen como no iónicos debido a que en una solución acuosa no forman iones. Esto se debe a que el grupo hidrofílico presente en la molécula está formado por grupos polares no ionizables, por ejemplo: alcoholes, tioles, ésteres o éteres. Los surfactantes no iónicos principalmente son alcoholes o fenoles etoxilados. En la Figura 1.5 se puede observar una representación del grupo hidrofílico, o cabeza del surfactante no iónico, donde no se presenta carga debido a su incapacidad de ionización (Fernández, Salager y Scorza, 2004, p. 2).

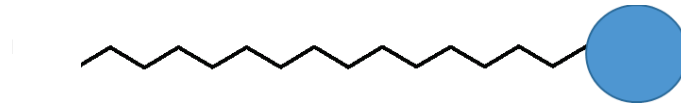


Figura 1.5. Representación de la carga del grupo hidrofílico de un surfactante no iónico en una solución acuosa

- **Surfactantes iónicos**

Los surfactantes iónicos son los más importantes a nivel industrial. Los surfactantes iónicos se disocian en una solución acuosa con la consecuente formación de iones. De acuerdo a los iones formados, este tipo de surfactantes se clasifican en:

- *Surfactantes aniónicos*

Los surfactantes aniónicos se disocian en un anión anfífilo, como se puede observar en la Figura 1.6, y un catión que generalmente corresponde a un metal alcalino o a un ion amonio cuaternario. Los surfactantes de este grupo son los de mayor producción debido a características como la detergencia o la formación de espuma. Cerca del 55 % de la producción anual en el mundo de surfactantes es de este tipo. Algunos ejemplos de estos surfactantes corresponden a los sulfonatos de alquilbenceno (Salager y Fernández, 2004, p. 10).

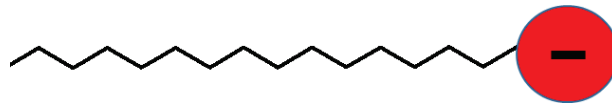


Figura 1.6. Representación de la carga del grupo hidrofílico de un surfactante aniónico en una solución acuosa

- *Surfactantes catiónicos*

Los surfactantes catiónicos se disocian en un catión orgánico anfífilo y un anión, que generalmente es de tipo halogenado. Esta estructura puede observarse en la Figura 1.7. Este grupo de surfactantes tiene una pequeña producción debido a su elevado costo de producción y su aplicación es muy específica en casos en los cuales se requiera ventajas en enjuagues, emulsiones o como inhibidores de corrosión. Entre los ejemplos más comunes de este tipo de surfactantes están los compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa (Salager y Fernández, 2004, p. 12)

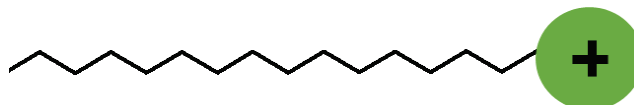


Figura 1.7. Representación de la carga del grupo hidrofílico de un surfactante catiónico en una solución acuosa

- *Surfactantes anfóteros*

Los surfactantes anfóteros poseen en su estructura un grupo con tendencia aniónica y otro con tendencia catiónica, como son los aminoácidos, betaínas o fosfolípidos. Una representación de esta característica, se puede apreciar en la Figura 1.8, donde la disociación dependerá principalmente del pH del medio en el cual se encuentre la sustancia. En los últimos años se ha visto además la posibilidad de producir surfactantes de las características de los surfactantes anfóteros, a partir de macromoléculas en las cuales se injertan grupos hidrofílicos, o a partir de la policondensación de grupos con características polares y apolares, como el óxido de etileno o el óxido de propileno (Salager y Fernández, 2004, p. 10).

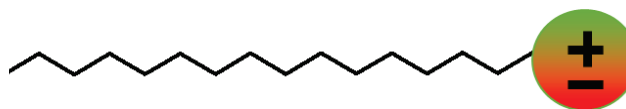


Figura 1.8. Representación de la carga del grupo hidrofílico de un surfactante anfótero en una solución acuosa

1.1.1.4 Aplicaciones de los surfactantes

Debido a su estructura y sus propiedades, las aplicaciones de los surfactantes son variadas. Entre las principales aplicaciones que se tienen están:

- **Jabones y detergentes**

La palabra jabón usualmente está ligada a sales sódicas o potásicas de ácidos grasos, cuyas características determinan que estos se clasifiquen como surfactantes aniónicos. Los detergentes, por su parte, corresponden, generalmente, a una mezcla de surfactantes. Sin embargo, tanto los jabones como los detergentes, presentan mezclas de surfactantes (Salager, 2002, p. 7). La principal función de los jabones y detergentes es adsorberse sobre la sustancia responsable de la suciedad y sobre el sustrato (de forma intermedia entre ambos) para

separarlos. La teoría que explica en un principio este hecho se conoce como DLVO, debido a sus autores DeJuguen, Landau, Verveij y Overbeek. Esta teoría explica la agregación de dispersiones acuosas de forma cuantitativa y describe la fuerza entre superficies cargadas que interactúan a través de un medio líquido. Para ello, combina el efecto de la ley de atracción de van der Waals y la repulsión electrostática debida a la formación de la “doble capa” (Salager, 1998, p. 2).

- **Espumantes**

La espuma es una dispersión de un gas en un líquido o un sólido separados por una lámina delgada de líquido. Para su formación, se requiere de estabilidad dada por el agente surfactante, el cual aporta con los cambios requeridos en tensión superficial y adsorción para permitir la generación de espuma y su mantenimiento (Schilling y Zessner, 2011, p. 4 355).

- **Suavizantes**

Al ser la mayoría de textiles aniónicos, la parte hidrófila del surfactante catiónico se combina con los radicales negativos de la estructura de la tela y se adhieren a la película hidrófoba de la fibra, con lo cual se forma una superficie blanda y flexible. A su vez, al neutralizar la carga presente en la tela, el suavizante actúa como un agente antiestático (Salager, 2002, p. 12).

- **Humectantes**

La humectancia está relacionada con la tensión superficial. Esto se debe a que para que el detergente pueda actuar, el ángulo de contacto entre la superficie y el líquido debe ser pequeño, para lo cual el líquido debe poseer una baja tensión superficial, y ese es el trabajo del surfactante (Hargreaves, 2003, p. 1).

- **Hidrofobantes e inhibidores de corrosión**

Al contrario de la humectación, esta aplicación busca aumentar el ángulo de contacto entre la superficie y el agua. Para ello, se aplica una capa de surfactante, usualmente catiónico, la cual ofrece la protección adecuada contra la corrosión. Esta capa además aísla al metal de la fase acuosa y protege a este metal de cualquier agresión química (sal, oxígeno disuelto) (Salager, 2002, p. 14).

- **Emulsificantes**

Se conoce como emulsión a un sistema de dos fases correspondientes a dos líquidos parcialmente miscibles, donde uno de los líquidos se encuentra disperso en el otro en forma de glóbulos. El surfactante es la sustancia que permite la formación de dicha dispersión y le provee estabilidad (Hargreaves, 2003, p. 1).

- **Bactericidas**

La mayor parte de surfactantes catiónicos presentan una propiedad que permite su uso como bactericidas de amplio espectro, por lo cual son usados como desinfectantes, esterilizantes y aditivos de algunos jabones. Otra propiedad que presentan algunos surfactantes catiónicos es el poder fungicida. Algunos surfactantes aniónicos también presentan propiedades bactericidas o como inhibidores enzimáticos (Salager, 2002, p. 15).

1.1.2 SURFACTANTES EMPLEADOS EN ESTE ESTUDIO

1.1.2.1 Lauril sulfato de sodio (LSS)

Se trata de un compuesto de clasificación alquil sulfato. Su molécula posee 12 átomos de carbono ligada a un grupo sulfato, como una sal de sodio, como se

puede observar en la Figura 1.9. Posee excelentes propiedades espumantes, humectantes y detergentes (Scott y Jones, 2000, p. 236).

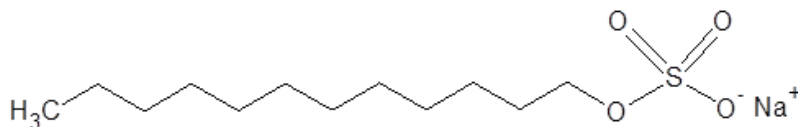


Figura 1.9. Estructura del lauril sulfato de sodio (LSS)
(NCBI, 2015, CID=3423265)

En la Tabla 1.2 se detallan las principales características fisicoquímicas del compuesto.

Tabla 1.2. Principales características del lauril sulfato de sodio (LSS)

Número CAS	151-21-3
Fórmula condensada	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na
Peso Molecular [g mol ⁻¹]	288,38
CMC [g L ⁻¹]	2,02-2,88

(NCBI, 2015, CID= 3423265)

Se prepara a partir del dodecanol (C₁₂H₂₅OH), el cual es obtenido del aceite de palma o de coco por hidrólisis, proceso que libera los ácidos grasos para pasar a una etapa de hidrogenación. El dodecanol es tratado con trióxido de azufre, ácido sulfúrico o ácido clorosulfúrico, para producir la sulfatación del alcohol. Finalmente, es neutralizado con la adición de carbonato de sodio o hidróxido de sodio. Debido a esta síntesis, las muestras comerciales de LSS suelen ser una mezcla de alquil sulfatos, donde el lauril es el componente principal (Salager, 2002, p. 21).

1.1.2.2 Sulfonato de alquil benceno lineal (LAS)

Se trata de un compuesto de clasificación alquil sulfato. Su molécula posee un grupo aromático ligado al grupo orgánico sulfonato, como sal de sodio, como se puede ver en la Figura 1.10. Es uno de los mayores componentes de los detergentes de lavandería (Salager, 2002, p. 3).

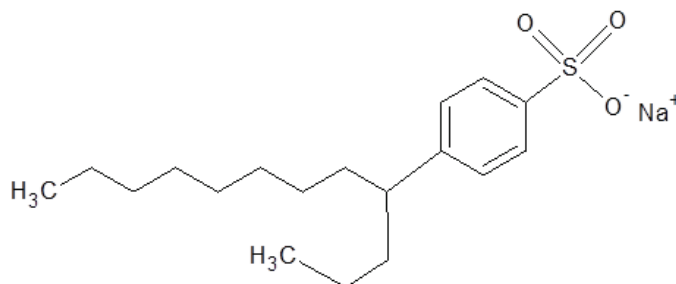


Figura 1.10. Estructura del sulfonato de alquil benceno lineal (LAS)
(NCBI, 2015, CID= 23668751)

En la Tabla 1.3 se detallan las principales características fisicoquímicas del compuesto.

Tabla 1.3. Principales características del sulfonato de alquil benceno lineal (LAS)

Número CAS	25155-30-0
Fórmula condensada	C ₁₈ H ₂₉ SO ₃ Na
Peso Molecular [g mol ⁻¹]	348,48
CMC [g L ⁻¹]	1,5

(NCBI, 2015, CID= 23668751)

Se prepara a partir del keroseno, el cual es prefraccionado, pasa por un hidrotatamiento y una desulfurización para la obtención de una n-parafina lineal de alta pureza. Esta parafina reacciona con benceno en presencia de un catalizador, que puede ser fluoruro de hidrógeno o un catalizador sólido usado en un proceso conocido como DETAL, para producir el alquil benceno lineal. Por último, se pasa por una etapa de sulfonación (Salager, 2002, p. 8).

1.1.2.3 Sulfosuccinato de sodio (SS)

Se trata de un compuesto sulfo-dicarboxílico, que posee dos enlaces éster, como se puede observar en la Figura 1.11, lo cual le provee de sensibilidad a la hidrólisis especialmente bajo condiciones ácidas. Por sus características son los mejores agentes humectantes y se les utiliza principalmente en la polimerización en

emulsión, la dispersión en pigmentos y en emulsiones de látex. Su uso está limitado por su alto costo (Salager, 2002, p. 23).

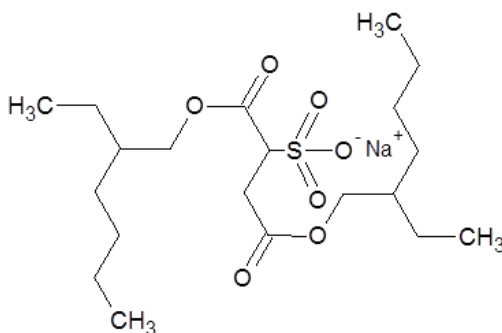


Figura 1.11. Estructura del sulfosuccinato de sodio (SS)
(NCBI, 2015, CID=23673837)

En la Tabla 1.4 se detallan las principales características fisicoquímicas del compuesto.

Tabla 1.4. Principales características del sulfosuccinato de sodio (SS)

Número CAS	577-11-7
Fórmula condensada	C ₂₀ H ₃₇ NaO ₇ S
Peso Molecular [g mol ⁻¹]	444,56
CMC [g L ⁻¹]	8,2

(NCBI, 2015, CID=23673837)

Se prepara a partir del anhídrido málico, el cual reacciona con 2-etilhexanol. Luego se combina con bisulfito de sodio bajo condiciones que promueven la formación de la estructura del sulfonato a través de de la saturación del enlace oleofínico (Salager, 2002, p. 23).

1.1.3 LOS SURFACTANTES COMO CONTAMINANTES EMERGENTES

Se define como contaminante emergente a cualquier sustancia cuya presencia en el medio ambiente no se consideraba fuente de monitoreo o control, pero que en la actualidad ha adquirido importancia debido a su concentración, acumulación y/o a sus efectos en la salud humana o su impacto ecológico (Gil, Soto, Usma y Gutiérrez, 2013, p. 53).

La principal fuente de ingreso de estas sustancias al ambiente es de origen antropogénico y se da a través de aguas residuales, sean estas domésticas o industriales, incluso de plantas de tratamiento de aguas residuales, o a través de la filtración ocasionada por las actividades agrícolas o ganaderas (Gil et al., 2013, p. 54; Sanz et al., 2003, p. 904).

Entre las principales sustancias que se consideran como contaminantes emergentes, se encuentran compuestos como la cafeína o nicotina, productos farmacéuticos, productos de aseo y cuidado personal, plaguicidas y pesticidas, surfactantes y aditivos alimentarios e industriales (Gil et al., 2013, p. 54).

Al tratarse de compuestos recientemente catalogados como contaminantes, no existe aún suficiente información respecto a los efectos que puedan ocasionar en la salud de las personas y en la ecología; y en la mayor parte de casos no existe legislación que controle la descarga de este tipo de contaminantes. Además, los tratamientos convencionales de aguas residuales no permiten su eliminación de forma adecuada, o los transforman en subproductos que pueden ser más perjudiciales para la salud o para el medio ambiente (Sanz et al., 2003, p. 904).

En el caso específico de los surfactantes, su presencia en la formulación de jabones y detergentes y su importancia en varias aplicaciones industriales ha provocado su presencia en efluentes domésticos, de escuelas, colegios y hospitales, así como en efluentes industriales (Ying, 2006, p. 418).

El tratamiento de efluentes que contienen agentes surfactantes suele presentar algunas complicaciones técnicas debido a la formación de espuma (Sanz et al., 2003, p. 904). La espuma superficial posee una alta adsorción que mantiene a las burbujas en la superficie, lo cual incrementa la resistencia a la transferencia de oxígeno, necesaria en algunos procesos de tratamiento como son la oxigenación o la ozonificación (Chen, Ku, Lin y Chang, 2007, p. 151; Vásquez, Antorrena y Navaza, 2000, p. 1 088). Además, se pueden presentar problemas de desbordamientos del líquido, asociados al ingreso de los gases (Schilling y Zessner,

2011, p. 4 356). Esto no solo dificulta la eliminación del surfactante, sino de todos los compuestos presentes en el efluente (Levitsky et al., 2005, p. 244).

Se ha demostrado que la presencia de surfactantes en las aguas residuales vertidas a cuerpos de agua dulce provoca una alteración del ecosistema (Ying, 2006, p. 418). Estos efectos se manifiestan, por ejemplo, en cambios de las características osmóticas en peces o cambios fisiológicos en sus agallas y sistemas de respiración que pueden llevarles a la muerte (Cserhádi et al., 2002, p. 344; Romanelli et al., 2006, p. 104).

Además, algunos estudios han analizado que la presencia de surfactantes ocasiona la disminución de la impermeabilidad de las alas en aves marinas, que pierden con ello su capacidad de aislamiento térmico y su capacidad de movilidad y vuelo (Ramírez, 2009, p. 9).

A su vez, la presencia de surfactantes en aguas puede acelerar los procesos de eutrofización de los cuerpos de agua, por un incremento de los nutrientes en el sistema. Esto altera el equilibrio de los tipos de especies existentes, pues se produce un acelerado consumo de oxígeno, inicialmente con un crecimiento acelerado de ciertas especies aerobias, que finalmente mueren y aparecen luego especies anaerobias, características de un sistema envejecido (Cserhádi et al., 2002, p. 344; Sanz et al., 2003, p. 903).

En Ecuador, a nivel nacional está vigente una normativa que establece límites máximos permisibles de una serie de contaminantes para la descarga de efluentes, ya sea a cuerpos de agua dulce o al sistema de alcantarillado público. Esta normativa se encuentra estipulada en el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), Anexo 1 del Libro IV, Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes al recurso agua. En el caso de los surfactantes, los valores máximos de descarga, son 2 mg L^{-1} y $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ para descargas en el sistema de alcantarillado público y en cuerpos de agua dulce, respectivamente (Ministerio del Ambiente, 2015, p. 23).

1.2 PROCESOS FENTON TRADICIONAL Y FENTON MODIFICADO CON LA ADICIÓN DE EDTA

1.2.1 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN PROCESOS OXIDATIVOS

El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante y su aplicación en el tratamiento de varios contaminantes orgánicos e inorgánicos ha sido objeto de estudio durante varias décadas, sin embargo, el peróxido de hidrógeno por sí solo no es efectivo para concentraciones altas de ciertos contaminantes o para contaminantes recalcitrantes, debido a su baja velocidad de reacción (Neyens y Baeyens, 2003, p. 33).

Por sí solo, el mecanismo que usa el peróxido de hidrógeno es el de disociación en oxígeno y agua, lo cual es útil en tratamientos biológicos que involucran micro organismos que requieren oxígeno (Neyens y Baeyens, 2003, p. 34).

La oxidación con H_2O_2 puede ser mejorada con la combinación de otros oxidantes o sustancias, para producir radicales libres de mayor capacidad oxidativa (Neyens, Baeyens, Weemaes y De Heyder, 2002, p. 28). Algunos de estos mecanismos se enlistan a continuación:

- Combinación con ozono (H_2O_2/O_3)
- Combinación con luz UV (H_2O_2/UV)
- Combinación con sales de hierro (H_2O_2/Fe^{2+})

1.2.2 PROCESO FENTON TRADICIONAL COMO PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA

Se conoce como proceso de oxidación avanzada (POA) al proceso en el que existe una generación de radicales hidroxilo ($\cdot OH$), de alto poder oxidativo, en cantidad suficiente para que puedan oxidar la mayor parte de compuestos presentes en el efluente (Gogate y Pandit, 2004, p. 502).

Varios procesos han sido definidos como POA's, entre los cuales están la ozonificación en medio alcalino, la oxidación electroquímica, el ultrasonido, uso de radiaciones ionizantes, la oxidación fotocatalítica y el proceso Fenton. También son objeto de estudio las combinaciones de estos métodos para potenciar los resultados obtenidos (Gogate y Pandit, 2004, p. 502).

El proceso Fenton constituye uno de los procesos más antiguos reconocidos como POA's y ha sido objeto de estudio desde su descripción por H.J.H. Fenton en el año 1894, quien observó la oxidación de ácido tartárico por peróxido de hidrógeno en la presencia de iones ferrosos (Pignatello, Oliveros y MacKay, 2006, p. 2). Sin embargo, no se planteó su uso para la remoción de contaminantes tóxicos hasta la década de 1960 (Neyens y Baeyens, 2003, p. 34).

El proceso Fenton tradicional comprende la reacción de iones ferrosos con peróxido de hidrógeno para producir radicales hidroxilo. A su vez, se conoce como proceso tipo Fenton a la reacción de peróxido de hidrógeno con iones férricos o con iones de hierro cero-valentes (Jiang et al., 2010, p. 813).

Generalmente, el proceso Fenton se da en cuatro etapas: ajuste del pH, reacción de oxidación, neutralización y coagulación. Esto se debe a que los iones de hierro poseen un carácter coagulante, lo cual contribuye a la eliminación de los compuestos orgánicos que suelen ser removidos en las dos etapas: oxidación y coagulación (Kang y Hwang, 2000, p. 2 786).

Se considera que el proceso Fenton tradicional está dado por una reacción en cadena, donde la reacción que inicia el proceso se observa en la Ecuación 1.1 (Barbusinski, 2005, p. 282):



Los pasos que constituyen el ciclo son las Ecuaciones 1.1, 1.2 y 1.3; mientras que las Ecuaciones 1.4 y 1.5 son las que terminan el ciclo.



Cabe recalcar que un exceso de peróxido de hidrógeno podría actuar como “scavenger” de los radicales hidroxilo, lo cual afectaría de forma negativa su participación en el proceso de oxidación del contaminante, como se puede observar en la Ecuación 1.2.

Haber y Weiss (1934) plantearon un mecanismo que contiene las ecuaciones planteadas, como se puede ver en la Figura 1.12 (Barbusinski, 2005, p. 282).

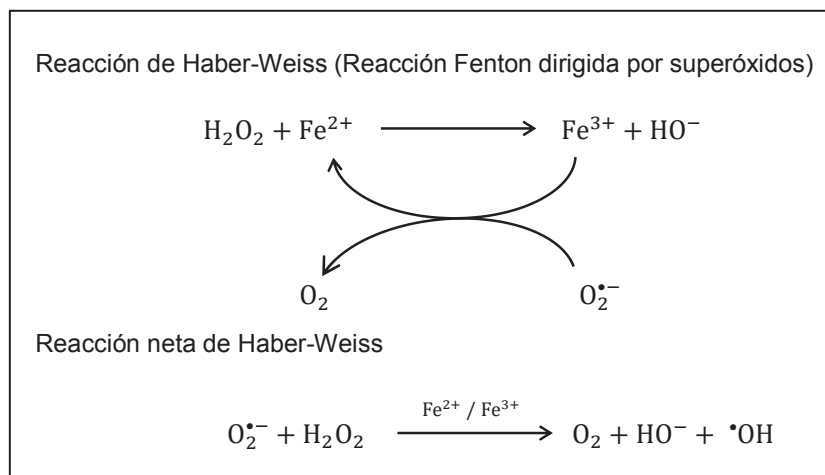
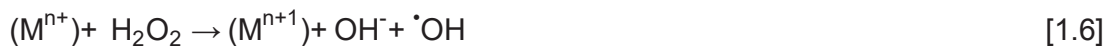


Figura 1.12. Mecanismo de radicales libres de Haber-Weiss
(Barbusinski, 2009a, p. 353)

De acuerdo con esta teoría, establecida por Fenton y revisada por Barb, se podría considerar que el proceso Fenton puede involucrar cationes de otros metales de transición (M^{n+}) y la reacción podría ser caracterizada como se puede ver en la Ecuación 1.6 (Prousek, 1995, p. 11).



Otros autores, como Kremer (2003), afirman que el proceso tradicional con hierro puede simplificarse como en la Ecuación 1.7 (p. 1 734).



Al requerirse la presencia de H^+ , se establece la necesidad de trabajar en un medio ácido para alcanzar la máxima producción de radicales hidroxilo. Además, este requisito ácido es imperativo, debido a la formación de hidróxidos de hierro, que tienden a precipitar en el proceso a bajas concentraciones, lo cual impide la participación activa de Fe^{2+} en la generación de radicales y, por ende, tal precipitación disminuye la eficiencia de la degradación de los agentes contaminantes (Kang y Hwang, 2000, p. 2 786; Kremer, 2003, p. 1 734; Mwebi, 2005, p. 71; Pérez, Torrades, Doménech y Peral, 2002, p. 2 703).

A pesar de que se trata del mecanismo más extendido del proceso Fenton, existe mucha controversia con respecto a la producción de radicales hidroxilo en la solución. La polémica radica en que varios autores consideran que es difícil aceptar la existencia de este mecanismo de radicales libres, debido a que solo se consideran dos especies de hierro Fe^{2+} y Fe^{3+} en el sistema (Barbusinski, 2009a, p. 348).

Por ello, autores como Bray y Gorin o Kremer, proponen la presencia de iones ferrilos (FeO^{2+}) como intermediarios en la reacción, y que son iones activos en la química de la reacción Fenton (Barbusinski, 2009a, p. 348).

Kremer (1999) plantea además que el radical hidroxilo podría reaccionar con el ion Fe^{2+} para producir Fe^{3+} , y que el Fe^{3+} podría reaccionar con los radicales hidroxilo (p. 3 603), como se puede ver en las Ecuaciones 1.8 y 1.9.





Si estas reacciones ocurren, se podría asumir que el par Fe^{3+} y $\cdot\text{OH}$ (como productos de la Ecuación 1.1) no se separarían, y que la especie FeOH^{3+} aparecería. Se puede decir además que la especie FeOH^{3+} es meramente la forma protonada del ion ferrilo FeO^{2+} , que es un agente altamente oxidante, como se puede ver en la Ecuación 1.10 (Kremer, 1999, p. 3 603).



Otros autores proponen la formación de otros radicales o iones, bajo el mecanismo descrito en las ecuaciones 1.11 y 1.12 (Neyens y Baeyens, 2003, p. 37).



Estudios recientes (Chevallier, Durand, Jolibois, Meunier, Carlier y Monod, 2004, p. 932; Hug y Leupin, 2003, p. 2 736; Gozzo, 2001, p. 20), han demostrado una interacción entre el Fe y el H_2O_2 donde existe una transferencia de electrones a la capa interna y se forman compuestos peroxo-metálicos, que pueden reaccionar y, posteriormente, generar radicales hidroxilo o Fe(IV)O .

Estos estudios han permitido que la polémica se reduzca únicamente a cuál de estos es el mayor oxidante, puesto que se considera que existe un equilibrio entre ambos mecanismos (Barbusinski, 2009a, p. 348). Los mecanismos de ambas teorías se pueden observar en la Figura 1.13.

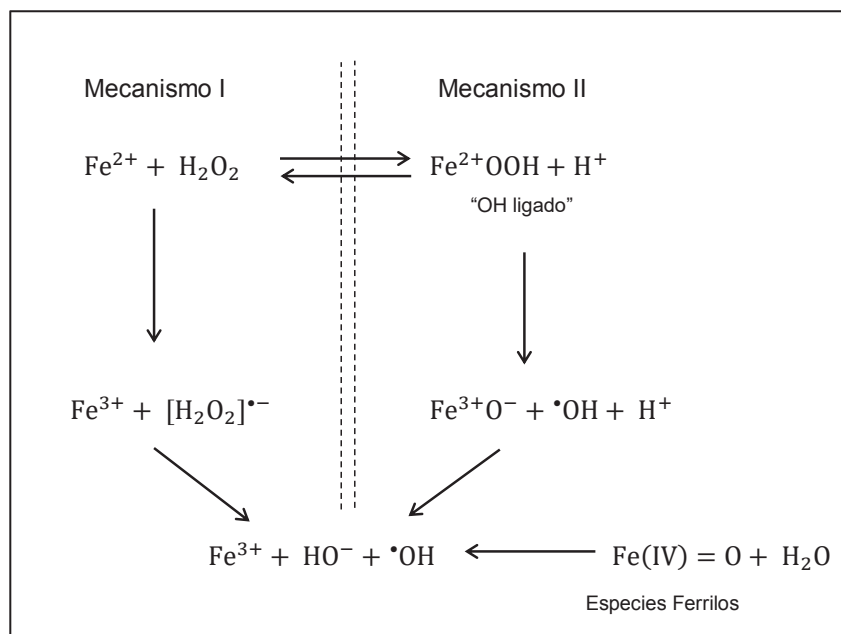
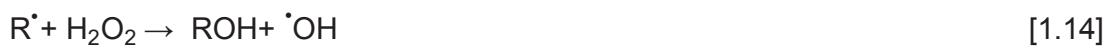


Figura 1.13. Mecanismos de reacción e intermediarios de las teorías planteadas (Barbusinski, 2009a, p. 353)

En cuanto a la reacción del contaminante con los radicales hidroxilos, la reacción que se ha propuesto como predominante es la Ecuación 1.13 (Neyens y Baeyens, 2003, p. 36).



El radical hidroxilo puede oxidar al compuesto orgánico por la abstracción de protones o de átomos de hidrógeno, lo cual produce un radical orgánico (R^{\bullet}). Este radical, también altamente reactivo, está en capacidad de ser oxidado nuevamente, iniciando una reacción en cadena, como se puede observar en las Ecuaciones 1.14 y 1.15 (Lipczynska-Kochany, Sprah y Harms, 1995, p. 13). El oxígeno presente en la Ecuación 1.15 puede provenir del gas solubilizado en la solución acuosa o por su formación en el mismo proceso Fenton, como se puede observar en la Ecuación 1.3.



Los radicales orgánicos (R^\bullet) pueden ser además oxidados por los iones férricos, reducidos por los iones ferrosos o dimerizados, de acuerdo con las reacciones de las Ecuaciones 1.16, 1.17 y 1.18, respectivamente (Tang y Tassos, 1997, p. 1 119).



Finalmente, en lo que concierne a la química del proceso Fenton tradicional, se considera que la clave está en las condiciones de los reactantes (Fe^{2+} , Fe^{3+} y H_2O_2) y las características de la reacción (pH, temperatura y las cantidades de contaminantes orgánicos). Estos parámetros determinan la eficiencia de la reacción, por lo que es necesario considerar las relaciones entre ellos y encontrar las condiciones que permitan un equilibrio para maximizar la producción de radicales hidroxilo en el proceso (Kang y Hwang, 2000, p. 2 786; Kremer, 2003, p. 1 735; Mwebi, 2005, p. 71; Pérez et al., 2002, p. 2 705).

Una de las relaciones más importantes corresponde a la que se produce entre los reactantes $FeSO_4$ y H_2O_2 . Cuando la cantidad de Fe^{2+} excede la de H_2O_2 , el tratamiento suele tener efecto sobre la coagulación química posterior. Cuando la relación es inversa, el tratamiento tiene efecto sobre la oxidación química (Neyens y Baeyens, 2003, p. 37).

1.2.3 PROCESO FENTON MODIFICADO

Una de las limitaciones del proceso Fenton tradicional es la necesidad de trabajar en un medio ácido, a un valor de pH menor a 3, con la posterior neutralización del efluente (Kang y Hwang, 2000, p. 2 786). Por ello, en la actualidad la investigación procura desarrollar métodos capaces de obtener resultados similares o incluso mejores a valores de pH cercanos a la neutralidad.

Algunas de las modificaciones que se han probado dentro de estos métodos incluyen la inmovilización del hierro en matrices sólidas, las cuales pueden ser sintéticas como el Nafion o fibras de poliacrilonitrilo y algunos biopolímeros como los alginatos. Además se han ensayado materiales mesoporosos inorgánicos, como las arcillas de aluminio silicatos, con las que se han podido obtener esferas de geles híbridos con estabilidad mejorada (Klamerth et al., 2013, p. 834). Otras de las modificaciones estudiadas son las formaciones de complejos organometálicos que permiten realizar un tratamiento homogéneo. Se han empleado agentes quelantes como EDTA, NTA, DTPA, ácido oxálico, glucónico o cítrico, etc (Almeida, Martins, Palácios, Andrade, Michelim y Correa, 2013, p. 1). Algunas de estas estructuras se pueden observar en la Figura 1.14.

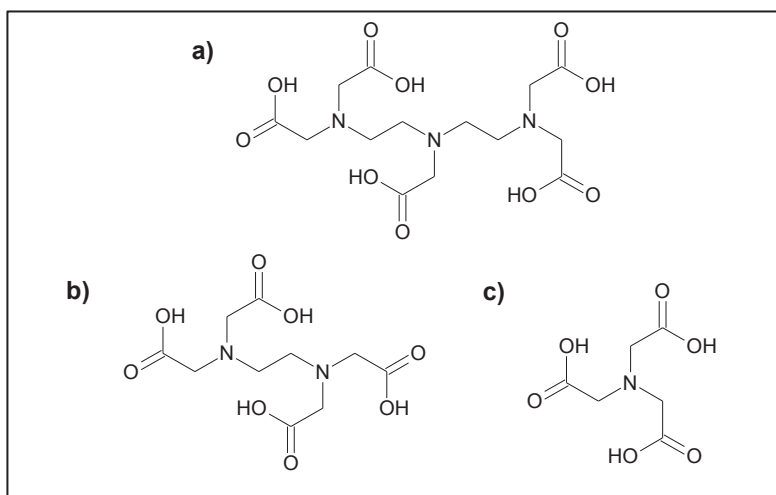


Figura 1.14. Estructuras de: a) DTPA, b) EDTA y c) NTA
(NCBI, 2015, CID= 100825, 8759, 23674482)

Estos agentes quelantes son usualmente empleados en sistemas que presentan iones metálicos multivalentes debido a que el complejo quelante-metal formado es estable y soluble en agua. La estabilidad del complejo está relacionada con el número de grupos coordinados del agente quelante al átomo metálico (Klamerth et al., 2013, p. 835).

Engelmann, Bobier, Hiatt y Cheng (2003) señalan que en el estudio realizado por Eaton en 1984, se encontró que para que la formación de radicales catalizada por la presencia de hierro sea efectiva, existe el requerimiento de que un sitio de

coordinación se encuentre disponible. Esto implica que complejos como EDTA y NTA, en los cuales un lugar de coordinación en el hierro permanece abierto cuando se encuentra en solución acuosa, son catalizadores eficientes para la generación de radicales hidroxilo (p. 520).

Se ha comprobado que los agentes quelantes pueden influenciar la cinética de la reacción de dos formas: pueden modificar el potencial de reducción del metal, lo cual hace que el ciclo se dé con mayor, o menor facilidad o pueden dificultar el acceso del dioxígeno o reductores a los electrones de capas internas (Welch et al., 2002, p. 368).

1.2.3.1 Proceso Fenton modificado con NTA

Estudios de la reacción con el complejo NTA-Fe han mostrado que se forman radicales hidroxilo, especies metálicas de alta valencia o ambas. Rush y Koppenol (1986), indican que estudios como el de Eaton en 1984, encontraron que la reacción de formación de radicales hidroxilo está guiada por superóxidos, mientras que en su estudio los compuestos fueron oxidados por especies de hierro de forma directa (p. 6 733). Sin embargo, Prousek (1995) señala que Czapski demostró que es difícil distinguir entre las especies con el uso de ácido fórmico como “scavenger” para las especies intermedias (p. 16).

1.2.3.2 Proceso Fenton modificado con DTPA

El proceso Fenton modificado con DTPA ha sido objeto de estudio a partir de los años 90. En el caso de este complejo, se ha demostrado que en la reacción se encuentran involucrados radicales hidroxilo, especies metálicas de alta valencia y especies neutras (Yamazaki y Piette, 1991, p. 7 591).

1.2.3.3 Proceso Fenton modificado con EDTA

El complejo EDTA-Fe(II) ha sido estudiado desde 1970 por Walling, que a través de medidas espectrofotométricas encontró que el complejo tenía la capacidad de descomponer al peróxido de hidrógeno y de producir compuestos oxidados a partir de sustratos orgánicos, como etilenglicol, metilenglicol o incluso el mismo agente quelante EDTA. Los productos de oxidación obtenidos eran muy similares a los que se obtienen en las reacciones que involucran radicales hidroxilo, lo cual llevó a los investigadores a proponer que esa era la especie responsable de la degradación (Luzzato, Cohen, Stockheim, Weighardt y Meyerstein, 1995, p. 454).

Posteriormente, estudios realizados con xantina/xantina-oxidaza como fuente de superóxidos, permitieron demostrar la dependencia entre la formación de los superóxidos y los radicales hidroxilos que se producen por el complejo. Buettner en 1983, confirmó que la introducción de “scavengers” causó una inhibición de los radicales hidroxilo, lo cual permitió confirmar que el complejo EDTA-Fe es capaz de participar en las reacciones Fenton (Engelmann et al., 2003, p. 520).

El complejo EDTA-metal no solo actúa como un catalizador para la reacción, sino que es muy estable, lo cual permite su uso en el acople de otras condiciones como el uso simultáneo de luz solar o luz ultravioleta artificial (Klamerth et al., 2013, p. 834). En la Figura 1.15, se puede observar como la molécula de EDTA forma el complejo con el hierro y gracias a sus grupos funcionales este es altamente estable.

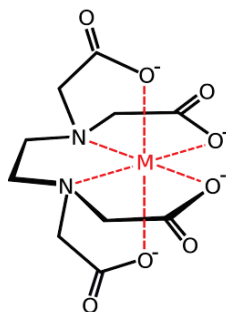


Figura 1.15. Representación del complejo EDTA-metal
(NCBI, 2015, CID=28283)

En el caso del proceso Fenton modificado con EDTA, también se han planteado varios mecanismos para la degradación de los contaminantes. Por un lado, autores como Gutteridge en 1990 y Meyerstein en 1995 demostraron que existe una generación de radicales libres que podrían ser responsables de la oxidación de los sustratos orgánicos, a través de la abstracción de hidrógenos (Pogozelski, McNeese y Tullis, 1995, p. 6 428).

Rush y Koppenol, por su lado en 1986, sugirieron que la reacción se da por un agente oxidante intermedio diferente al radical hidroxilo, y que las especies generadas son menos reactivas pero oxidan al etanol, lo cual confirmaría que no se trata de una reacción radicalaria (p. 6 733). Yamazaki y Piette (1991), sin embargo, demostraron que tanto los radicales hidroxilos como especies metálicas de alta valencia estarían involucradas en el proceso Fenton con complejo EDTA-Fe y concluyeron que la naturaleza de las especies cambia de ferril a $\cdot\text{OH}$ de acuerdo con la concentración de peróxido presente en el proceso (p. 7 592). Además, se determinó que la producción de radicales hidroxilo está gobernada por la naturaleza del agente quelante (Luzzato et al., 1995, p. 454).

1.2.4 CATÁLISIS HOMOGÉNEA EN EL PROCESO FENTON MODIFICADO

En algunos estudios cinéticos de los procesos Fenton tradicional y modificado, se ha observado que la velocidad del método Fenton se ve afectada por la presencia de complejos EDTA-Fe, cuya aplicación permitió alcanzar valores de la constante cinética incluso 30 veces superiores a los obtenidos con el método Fenton tradicional (Barbusinski, 2009a, p. 352; Engelmann et al., 2003, p. 527; Pignatello et al., 2006, p. 11).

Esto llevaría a pensar que existe un proceso de catálisis homogénea, donde el complejo EDTA-Fe actúa como catalizador del proceso. Sin embargo, para establecer que el complejo se comporta como un catalizador homogéneo, es necesario comprender su efecto en la cinética.

Generalmente, las reacciones que se dan en los procesos de oxidación avanzada se comportan como reacciones de pseudo primer orden, por lo cual pueden ser representadas de la siguiente forma:



donde k corresponde a la constante cinética de la reacción.

Su velocidad se representa como:

$$r_B = k \cdot [A] \quad [1.20]$$

Mientras que en el caso de reacciones catalizadas, la ecuación y la velocidad suelen representarse de la siguiente forma:



$$r_B = k_c \cdot [A] \cdot [C] \quad [1.22]$$

Donde la reacción catalítica homogénea permite que la velocidad sea representada como:

$$r_B = [A] \cdot (k_c \cdot [C]) \quad [1.23]$$

De la anterior ecuación, $k_c[C]$ puede ser considerado como una nueva constante de velocidad k' , y su reemplazo en la Ecuación 1.23 permite obtener la siguiente ecuación para la velocidad:

$$r_B = k' [A] \quad [1.24]$$

Este análisis permite determinar que, en el caso de la catálisis homogénea, la velocidad de la reacción está directamente relacionada con la concentración del catalizador. Por este motivo, en el rango en el que el catalizador influye en la velocidad de la reacción a su vez influye en la constante de velocidad de la reacción (Bhaduri y Mukesh, 2000, p. 25).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y DE LA RELACIÓN MOLAR ENTRE EL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y EL SULFATO FERROSO EN LA REMOCIÓN DE LAURIL SULFATO DE SODIO A TRAVÉS DEL MÉTODO FENTON TRADICIONAL

2.1.1 REACTIVOS Y EQUIPOS EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

Los surfactantes empleados en este estudio y sus propiedades se encuentran descritos en el acápite 1.1.2.

En la Tabla 2.1 se detallan los reactivos empleados a lo largo de la experimentación tanto para el acondicionamiento, como para los tratamientos Fenton tradicional y modificado con EDTA.

Tabla 2.1. Reactivos empleados en el desarrollo experimental del presente estudio

Reactivo	Número CAS	Fórmula molecular	Concentración
Peróxido de hidrógeno	7722-84-1	H ₂ O ₂	30 % vol.
Sulfato de hierro heptahidratado	7782-63-0	FeSO ₄ ·7H ₂ O	> 99 %
Cloruro férrico	7705-08-0	FeCl ₃ ·6H ₂ O	> 97 %
Ácido sulfúrico	7664-93-9	H ₂ SO ₄	98 %
EDTA	6381-92-6	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ ·2H ₂ O	> 99 %
Hidróxido de sodio	1310-73-2	NaOH	> 98 %
Policloruro de aluminio	1327-41-9	AlCl ₃	> 99 %

Adicionalmente, se emplearon los reactivos mencionados en la Tabla 2.2, para la determinación de los surfactantes aniónicos con la aplicación del método estándar 5540, descrito en el Anexo I (APHA, AWWA y WPCF, 2009, pp. 563-573).

Tabla 2.2. Reactivos empleados en la determinación de los surfactantes

Reactivo	Número CAS	Fórmula molecular	Concentración
Cloroformo	67-66-3	CHCl ₃	> 99 %
Ácido sulfúrico	7664-93-9	H ₂ SO ₄	98 %
Azul de metileno	122965-43-9	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S·6H ₂ O	> 97 %
Fosfato de sodio diácido monohidratado	10049-21-5	NaH ₂ PO ₄ ·6H ₂ O	> 90 %

Los principales equipos empleados se encuentran enlistados en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Equipos usados en la experimentación

Reactivo	Marca	Modelo
Balanza analítica	DENVER	TP-214
pHmetro	HANNA	HI-3220
Conductivímetro	BANTE	ECscan 30
Espectrofotómetro	HACH	DR-2000

2.1.2 PREPARACIÓN DEL EFLUENTE CONTAMINADO CON LAURIL SULFATO DE SODIO (LSS)

Para cada prueba se preparó 1 L de efluente sintético con lauril sulfato de sodio (LSS), para lo cual, el surfactante fue disuelto en agua destilada y agitado en una plancha magnética hasta que no hubiese presencia de sólidos en la solución.

Se trabajó en un diseño experimental por bloques, en el cual los bloques correspondieron a dos concentraciones iniciales para el lauril sulfato de sodio: 1 000 y 1 500 ppm (Kitis, Adams y Daigger, 1999, p. 2 656).

Para llevar a cabo el tratamiento con el método Fenton tradicional, el pH se reguló a 2,8, mediante la adición de una solución de ácido sulfúrico 0,1 M (Kremer, 2003, p. 1 734).

2.1.3 TRATAMIENTO DEL EFLUENTE SINTÉTICO DE LSS CON EL MÉTODO FENTON TRADICIONAL

Una vez preparado el efluente de 1 L con LSS, se analizó el efecto que producía en el tratamiento la concentración de peróxido de hidrógeno y la relación entre peróxido de hidrógeno y el sulfato ferroso.

Se ensayaron dos concentraciones de peróxido de hidrógeno: 1 000 y 2 000 ppm, y dos relaciones peróxido de hidrógeno:sulfato ferroso, 1:1 y 2:1 (Kitis et al., 1999, p. 2 656).

El diseño de los tratamientos ensayados se presenta en la Tabla 2.4. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

Tabla 2.4. Tratamientos y sus respectivas variables aplicados para la degradación de LSS en el método Fenton tradicional

Tratamiento No.	Fenton tradicional		
	Concentración inicial de surfactante [ppm]	[H ₂ O ₂] [ppm]	[H ₂ O ₂]:[Fe]
1	1 000	1 000	1:1
2	1 000	1 000	2:1
3	1 000	2 000	1:1
4	1 000	2 000	2:1
5	1 500	1 000	1:1
6	1 500	1 000	2:1
7	1 500	2 000	1:1
8	1 500	2 000	2:1

Se tomaron 5 alícuotas durante el desarrollo de cada experimento para determinar la concentración de LSS en diferentes tiempos, establecidos en ensayos preliminares, que correspondieron a 0, 5, 10, 20, 40 y 80 min. En el momento en que se tomó cada alícuota, se reguló su pH a neutro con una solución de hidróxido de sodio 0,1 M y se realizó una filtración en papel de porosidad 0,1 mm. La muestra filtrada fue analizada con los métodos descritos en el Anexo I.

Con todos los datos obtenidos, se realizó un análisis estadístico con ayuda del software STATGRAPHICS Centurion XVII en Versión 16.1.18, para determinar si los tratamientos aplicados mostraron diferencias estadísticamente significativas en la degradación de LSS.

2.2 EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DEL COMPLEJO EDTA-Fe²⁺ Y DEL COMPLEJO EDTA-Fe³⁺, EN LA REMOCIÓN DE LAURIL SULFATO DE SODIO A TRAVÉS DE UN MÉTODO FENTON MODIFICADO

2.2.1 PREPARACIÓN DEL EFLUENTE CONTAMINADO CON LSS

Con base en los resultados obtenidos en el acápite 2.1, se determinó la concentración de LSS con la que se trabajó en esta etapa. Para cada prueba se preparó 1 L de efluente sintético, con el método mencionado en el acápite 2.1.1; sin embargo, para estos experimentos el pH se reguló a 7,0, para evaluar si el proceso Fenton modificado podía ser llevado a cabo a un pH neutro (Kitis et al., 1999, p. 2 656).

2.2.2 TRATAMIENTO DEL EFLUENTE SINTÉTICO DE LSS CON EL MÉTODO FENTON MODIFICADO

En esta etapa se trabajó con un diseño experimental factorial 2², por lo cual se realizaron 4 experimentos, donde dos fueron efectuados con un complejo EDTA-Fe²⁺, a dos diferentes relaciones molares EDTA:Fe²⁺ equivalentes a 1:1 y 1:2; y, dos experimentos con complejo EDTA-Fe³⁺, con dos relaciones molares EDTA:Fe³⁺ equivalentes a 1:1 y 1:2. El diseño de los tratamientos que se realizaron se presenta en la Tabla 2.5. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

Tabla 2.5. Tratamiento y sus respectivas variables aplicados para la degradación de LSS en el método Fenton modificado

Tratamiento No.	Fenton modificado con EDTA	
	Iones de hierro	[EDTA]:[Fe]
1	Fe ²⁺	1:1
2	Fe ²⁺	1:2
3	Fe ³⁺	1:1
4	Fe ³⁺	1:2

Para la preparación del complejo EDTA-Fe²⁺, se acondicionaron 85 mL a un pH menor a un valor de 3,0, se agregaron EDTA y FeSO₄ en relación molar 1:1 y 1:2, con una concentración de Fe de 1 640 ppm, definida con base en la experimentación anterior. Se mantuvo la solución en agitación durante 30 min y, posteriormente, se reguló el pH a 7,0 con una solución de NaOH 0,1 M. La solución se aforó a 100 mL.

En la preparación del complejo EDTA-Fe³⁺, 85 mL fueron acondicionados a un pH menor a un valor de 3,0, se agregaron EDTA y FeCl₃ en relación molar 1:1 y 1:2, con una concentración de Fe de 1 640 ppm, definida con base en la experimentación anterior. Esta solución también se mantuvo en agitación durante 30 min, luego de lo cual se reguló el pH a 7,0 con una solución de NaOH 0,1 M y se aforó a 100 mL.

En el caso de los complejos formados con relación 1:1, se filtraron con papel filtro de porosidad 0,1 mm, para eliminar la interferencia de hierro no acomplexado, mientras que los complejos formados con relación 1:2 no fueron filtrados, puesto que el objetivo fue identificar la influencia del hierro no acomplexado.

Durante el desarrollo de cada experimento, se tomaron 5 alícuotas para determinar la concentración de LSS a 0, 2,5, 5, 10, 20 y 40 min. En el momento en que se tomó cada alícuota, se agregaron 0,0010 g de policloruro de aluminio para promover la precipitación del complejo y se realizó una filtración en papel de porosidad 0,1 mm. El uso de policloruro de aluminio se estudió en pruebas preliminares, donde se confirmó que no provocaba la precipitación del surfactante

y no afectaba las mediciones del mismo. La muestra filtrada fue analizada con los métodos descritos en el Anexo I.

Para la determinación de diferencias estadísticamente significativas en la degradación de LSS entre los tratamientos, se realizó un análisis con el software STATGRAPHICS Centurion XVII en versión 16.1.18.

2.2.3 TRATAMIENTO DEL EFLUENTE SINTÉTICO DE LSS SOLO CON LA ACCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Adicionalmente, se realizó un experimento por triplicado únicamente con peróxido de hidrógeno, para comparar un proceso de oxidación tradicional con un proceso de oxidación avanzada. Para ello 1 000 ppm de peróxido de hidrógeno fueron adicionadas en una solución de LSS, a pH neutro. Se tomaron 5 muestras a los 0, 10, 20 40, 80 y 120 min y se analizaron con los métodos descritos en el Anexo I.

2.2.4 TRATAMIENTO DEL EFLUENTE SINTÉTICO DE LSS CON OTRAS CONCENTRACIONES DE COMPLEJO EN EL MÉTODO FENTON MODIFICADO

En este estudio también fue analizado el efecto de la concentración del complejo EDTA-Fe²⁺, para lo cual se realizaron 2 experimentos con concentraciones adicionales del complejo correspondientes a 0,02 y 0,04 mol L⁻¹ y se analizaron junto con los experimentos realizados en el acápite 2.2.2, correspondientes a una concentración del complejo de 0,03 mol L⁻¹.

El complejo fue preparado como se describió en el acápite 2.2.2. Se tomaron 5 muestras, en tiempos correspondientes a 0, 2,5, 5, 10, 20 y 40 min, las cuales fueron sometidas al tratamiento explicado en el acápite 2.2.2 y analizadas por lo métodos descritos en el Anexo I. Ambos experimentos se realizaron por triplicado

y el análisis estadístico fue llevado a cabo en el software STATGRAPHICS Centurion XVII en versión 16.1.

2.3 EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN ALCANZADA EN UNA MEZCLA DE LOS SURFACTANTES LAURIL SULFATO DE SODIO, SULFONATO DE ALQUIL BENCENO LINEAL Y SULFOSUCCINATO DE SODIO SOMETIDOS A LAS MEJORES CONDICIONES DE TRATAMIENTO ENCONTRADAS

2.3.1 PREPARACIÓN DE LOS EFLUENTES CONTAMINADOS CON SULFONATO DE ALQUIL BENCENO LINEAL (LAS), SULFOSUCCINATO DE SODIO (SS) Y UNA MEZCLA DE LOS TRES SURFACTANTES

Una vez analizados los procesos Fenton tradicional y Fenton modificado con EDTA para la degradación de LSS, se estudió la degradación de LAS, SS y una mezcla de los tres surfactantes en estudio. Para ello, se prepararon soluciones de cada surfactante con una concentración de 1 500 ppm. En el caso de la mezcla se preparó una solución con una concentración de 500 ppm de cada surfactante. Todas las soluciones fueron agitadas hasta que no hubiese presencia de sólidos no disueltos.

2.3.2 TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES SINTÉTICOS CON LAS MEJORES CONDICIONES DE TRATAMIENTO ENCONTRADAS

La degradación de LAS, SS y de una mezcla de los tres surfactantes fue llevada a cabo bajo las mejores condiciones establecidas en el conjunto de experimentos anteriores. El complejo fue preparado como se describió en el acápite 2.2.2.

Los experimentos se realizaron por triplicado y durante su desarrollo se tomaron 5 alícuotas en tiempos 0, 2,5, 5, 10, 20 y 40 min para la determinación de la concentración de los surfactantes.

En el caso de la prueba con todos los surfactantes, la concentración de la mezcla fue determinada como concentración total de surfactantes y no se identificaron los surfactantes por separado. El método de análisis fue el mismo usado para todo el conjunto de experimentos.

Un análisis estadístico fue realizado con ayuda del software STATGRAPHICS Centurion XVII en versión 16.1.18.

2.4 DISEÑO DE UNA PLANTA PILOTO DE 30 M³/DÍA PARA EL TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES Y ANÁLISIS DE LOS COSTOS DEL TRATAMIENTO DE EFLUENTES CON SURFACTANTES

El diseño de la planta piloto para tratar 30 m³/día de un efluente contaminado con surfactantes, se realizó sobre la base de la cinética determinada para el tratamiento de una mezcla de los tres surfactantes en estudio según la metodología descrita en el acápite 2.3. Para ello, se realizaron los respectivos balances de masa y energía, se determinaron las cantidades de reactivos necesarias, los tiempos de retención requeridos y los consumos energéticos de la planta piloto de tratamiento.

Se elaboró el diagrama de flujo del proceso (PFD) del tratamiento del efluente en una planta piloto con base en las mejores condiciones determinadas en el conjunto de experimentos desarrollados. Con base en el PFD y la cinética determinada, se seleccionaron los equipos adecuados para el diseño de la planta piloto y se realizó la distribución en planta (Páez, 2013, p. 24).

El análisis de los costos del tratamiento de efluentes con surfactantes se realizó después del diseño de la planta piloto y para esas condiciones. Los valores considerados para este análisis fueron los de implementación de la planta piloto, donde se incluyó el costo actual de los equipos y el instrumental necesario para la operación de la planta como aquellos que corresponden a los reactivos y los servicios básicos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos en los tratamientos descritos en el acápite 2. En todos los valores obtenidos tanto por el método espectrofotométrico como por el método conductimétrico se observó que no presentaron diferencias estadísticamente significativas. Por este motivo, se presentarán únicamente los promedios calculados a partir del método espectrofotométrico. La totalidad de los resultados encontrados por ambos métodos se presentan en el Anexo II.

3.1 EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y DE LA RELACIÓN MOLAR ENTRE EL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y EL SULFATO FERROSO EN LA REMOCIÓN DE LAURIL SULFATO DE SODIO (LSS) A TRAVÉS DEL MÉTODO FENTON TRADICIONAL

La remoción de LSS a través del método Fenton tradicional se analizó en un diseño experimental por bloques, donde cada bloque estuvo constituido por una concentración inicial de 1 000 y 1 500 ppm de LSS. El resumen de los resultados de cada bloque con los diferentes tratamientos se muestra a continuación.

3.1.1 REMOCIÓN DE LSS CON $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm

Para el análisis de los experimentos con una concentración inicial de 1 000 ppm de LSS, los resultados de su degradación con un método Fenton tradicional fueron divididos en las dos condiciones de relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ como se describió en el acápite 2.1.3. Estos valores se encuentran presentados en las Tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente con $[\text{LSS}]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con una relación molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:1$ y diferentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$

Tiempo [min]	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\ 000\ \text{ppm}^{\text{a}}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 2\ 000\ \text{ppm}^{\text{b}}$
0	1 000,00	1 000,00
5	397,62	305,21
10	149,72	113,96
20	45,52	36,89
40	7,72	5,94
80	2,02	1,00

^{a, b} $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

Tabla 3.2. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente con $[\text{LSS}]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con una relación molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 2:1$ y diferentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$

Tiempo [min]	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\ 000\ \text{ppm}^{\text{a}}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 2\ 000\ \text{ppm}^{\text{b}}$
0	1 000,00	1 000,00
5	363,53	308,78
10	272,91	232,42
20	166,40	108,56
40	16,24	7,10
80	2,76	2,37

^{a, b} $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

Al analizar las tablas anteriores, se puede apreciar que la remoción de LSS presentó mayor eficiencia cuando la concentración de H_2O_2 empleada fue de 2 000 ppm. En la Figura 3.1, también se puede observar que las remociones mejoran con el incremento de la concentración de H_2O_2 , probablemente debido a la mayor disponibilidad del reactivo para la producción de radicales hidroxilo (Kitis et al., 1999, p. 2 656).

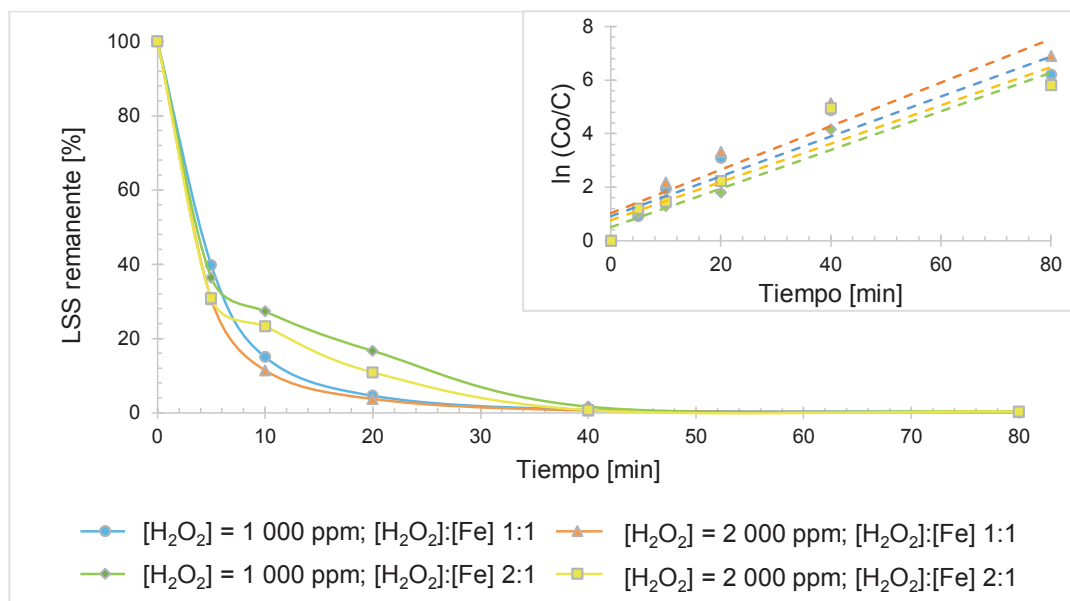


Figura 3.1. Variación del porcentaje de LSS remanente en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con diferentes $[H_2O_2]$ y diferentes relaciones molares $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$. Inserto: Linealización de los datos para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden

En el caso de la relación molar $[H_2O_2]:[Fe]$, los mejores resultados se obtuvieron cuando el tratamiento se llevó a cabo con una relación molar equivalente a 1:1, esto se puede observar en el cambio de tendencia que sufren estas curvas, que puede deberse a que un exceso de peróxido de hidrógeno en el tratamiento puede actuar como “scavenger” de los radicales hidroxilo (Balanosky, Herrera, López, y Kiwi, 2000, p. 586; Kang y Hwang, 2000, p. 2 787).

Para ambos casos de concentración de H_2O_2 cuando la relación molar $[H_2O_2]:[Fe]$ fue de 1:1, la concentración de LSS alcanzó valores dentro de la norma TULSMA en un tiempo de 80 min. En el caso de los tratamientos efectuados con una relación de 2:1, la concentración de LSS no alcanzó valores dentro de norma en este tiempo (Ministerio del Ambiente, 2015, p. 23).

Adicionalmente, para el estudio de la cinética del proceso, se realizó la linealización de los datos obtenidos, bajo la consideración de un ajuste de una reacción de pseudo primer orden, puesto que la cantidad de radicales $\cdot OH$ se encontraría en

exceso. Esta linealización se puede observar en el inserto de la Figura 3.1 y se determinaron las constantes de velocidad asociadas.

Los coeficientes de correlación encontrados, que se presentan en la Tabla 3.3, confirmaron que el proceso se ajusta al modelo de cinética de pseudo primer orden.

Tabla 3.3. Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el procesos de degradación de LSS con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional a dos diferentes $[H_2O_2]$ y dos diferentes relaciones molares $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$

$[H_2O_2]$ [ppm]	$[H_2O_2]:[Fe]$	k [min^{-1}]	r^2
1 000	1:1	0,0746	0,8955
	2:1	0,0722	0,9578
2 000	1:1	0,0814	0,9148
	2:1	0,0745	0,8920

Las constantes de velocidad obtenidas, permitieron confirmar las afirmaciones respecto a los procesos más eficientes. Además, estos valores se asemejan al valor de constante de velocidad de una reacción de pseudo primer orden, $0,1\ min^{-1}$, obtenida para la degradación de LAS bajo las siguientes condiciones: $[LAS]_0 = 10$ ppm, $[H_2O_2] = 60$ ppm y relación molar $[H_2O_2]:[Fe]$ equivalente a 1,5 (Lin, Lin y Leu, 1999, p. 1 739).

3.1.2 REMOCIÓN DE LSS CON $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm

Las Tablas 3.4 y 3.5 presentan los resultados para los experimentos del tratamiento de un efluente con una concentración inicial de 1 500 ppm de LSS con un tratamiento Fenton tradicional. Además, en la Figura 3.2, se puede observar la variación del porcentaje de LSS remanente tratado en un método Fenton tradicional con diferentes $[H_2O_2]$ y diferentes relaciones molares $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$.

Tabla 3.4. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente con $[\text{LSS}]_0 = 1\,500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con una relación molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:1$ y diferentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$

Tiempo [min]	$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:1$	
	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\,000$ ppm ^a	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 2\,000$ ppm ^b
0	1 500,00	1 500,00
5	389,96	314,44
10	169,65	125,12
20	114,91	77,77
40	17,14	20,60
80	4,56	2,41

^{a, b} $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

Tabla 3.5. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente con $[\text{LSS}]_0 = 1\,500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con una relación molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 2:1$ y diferentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$

Tiempo	$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 2:1$	
	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\,000$ ppm ^a	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 2\,000$ ppm ^b
0	1 500,00	1 500,00
5	569,64	499,57
10	419,65	363,85
20	264,05	279,15
40	74,66	77,82
80	8,57	6,55

^{a, b} $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

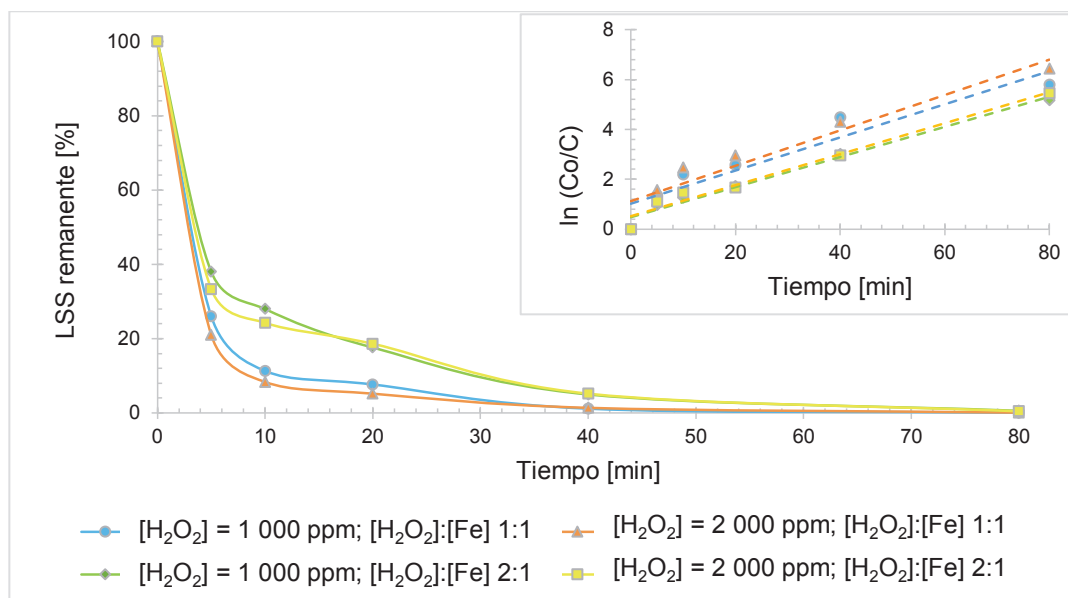


Figura 3.2. Variación del porcentaje de LSS remanente en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con diferentes $[H_2O_2]$ y diferentes relaciones molares $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$. Inserto: Linealización de los datos para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden

Al igual que los experimentos realizados con una concentración inicial de 1 000 ppm de LSS, el incremento en la concentración de H_2O_2 genera una mayor remoción del compuesto y la relación molar $[H_2O_2]:[Fe]$ que permitió obtener los mejores resultados fue de 1:1. Sin embargo, no se alcanzaron valores bajo norma en ninguno de los casos en un tiempo de 80 min como ocurrió con los experimentos anteriores, en el acápite 3.1.1. En la Figura 3.2 se puede apreciar el cambio en la tendencia de las curvas cuando empleó una relación $[H_2O_2]:[Fe]$ de 2:1, lo cual confirma que el comportamiento podría deberse al exceso de H_2O_2 que actúa como “scavenger” de los radicales hidroxilo, esta tendencia también se observó en la Figura 3.1.

El análisis cinético de los datos permitió corroborar que se ajustaron a un modelo de pseudo primer orden. Las constantes cinéticas obtenidas de la linealización de los datos y los coeficientes de correlación se presentan en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el proceso de degradación de LSS con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional a dos diferentes $[H_2O_2]$ y dos diferentes relaciones molares $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$

$[H_2O_2]$ [ppm]	$[H_2O_2]:[Fe]$	k [min^{-1}]	r^2
1 000	1:1	0,0664	0,8974
	2:1	0,0604	0,9798
2 000	1:1	0,0710	0,9152
	2:1	0,0622	0,9742

Como se puede observar en la Tabla 3.6, la constante cinética es más alta con una mayor concentración de H_2O_2 , al igual que con una relación $[H_2O_2]:[Fe]$ de 1:1. Esto concuerda con los resultados obtenidos al realizar el tratamiento en un efluente con una concentración de 1 000 ppm de LAS. Estos valores, al igual que los obtenidos en el acápite 3.1.2, también se asemejan a los presentados por Lin et al. (1999, p. 1 739).

3.1.3 DISCUSIÓN Y SELECCIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES EN LA REMOCIÓN DE LSS CON EL MÉTODO FENTON TRADICIONAL

La selección de las mejores condiciones se realizó con base en los resultados presentados en los acápites 3.1.1 y 3.1.2 y el análisis estadístico desarrollado con ayuda del programa STATGRAPHICS Centurion XVI versión 16.1.18. Para ello, en el diseño experimenta se tuvo una variable de salida correspondiente a la concentración final de LSS en cada tratamiento y tres factores experimentales: la concentración inicial del LSS (1 000 y 1 500 ppm), la concentración de H_2O_2 (1 000 y 2 000 ppm) y la relación molar $[H_2O_2]:[Fe]$ (1:1 y 2:1). Con estos datos se realizó el análisis ANOVA, con un nivel de confianza del 95 %, que se encuentra presentado en la Tabla 1 del Anexo III.

Del ANOVA, se determinó que tanto la concentración inicial como la relación molar $[H_2O_2]:[Fe]$ presentaron efectos significativos sobre la reducción de la concentración de LSS, mientras que la concentración de H_2O_2 no presentó efectos significativos.

Por ello, se graficó el diagrama de Pareto, el cual permitió analizar el factor experimental que presentó mayor efecto en la remoción de LSS (Spiegel y Stephens, 2005, p. 495). Este diagrama se presenta en la Figura 3.3.

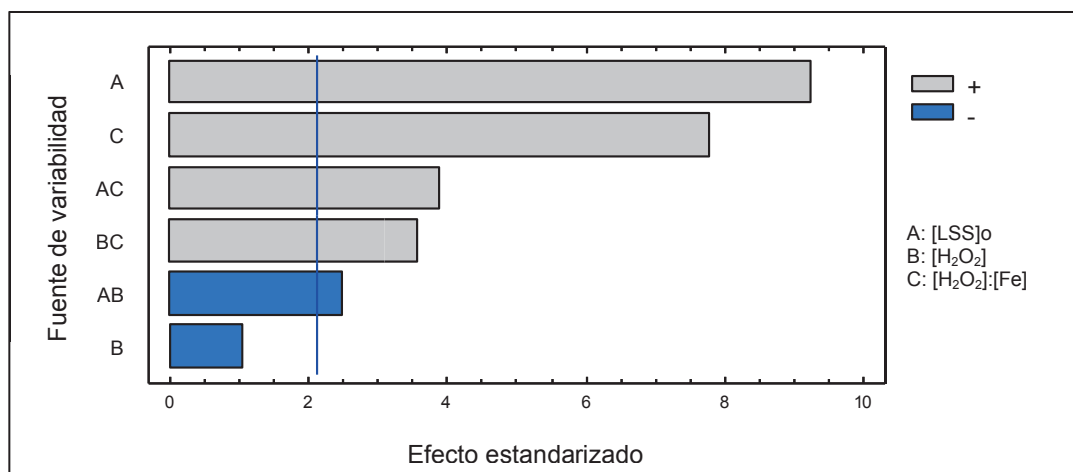


Figura 3.3. Diagrama de Pareto estandarizado para la disminución de la concentración de LSS en un tratamiento Fenton tradicional ($\alpha = 0,05$)

En el diagrama de Pareto se puede apreciar que la concentración inicial de LSS fue el factor experimental de mayor influencia en la remoción de LSS. Esta variable presentó un efecto positivo o directamente proporcional, lo cual quiere decir que al aumentar la concentración inicial de LSS, las concentraciones de LSS finales alcanzadas fueron mayores que cuando se empleó una concentración inicial de LSS menor. Se decidió tomar un la concentración que permitía obtener un rango mayor de muestras del tratamiento para su acondicionamiento y análisis, por ello se trabajó con una solución de concentración inicial de 1 500 ppm para las siguientes etapas experimentales.

En la Figura 3.3 se puede apreciar además que el segundo factor en presentar influencia en la disminución de la concentración de LSS fue la relación molar [H₂O₂]:[Fe]. El efecto de esta variable también fue positivo o directamente proporcional, lo que quiere decir que al emplear una relación de 2:1, las concentraciones finales de LSS alcanzadas fueron mayores que cuando se empleó una relación de 1:1. Esto puede deberse a que un exceso de H₂O₂ o de Fe²⁺ pueden actuar como “scavengers” de los radicales hidroxilo, a través de las reacciones expuestas en el acápite 1.2.2, donde además se señaló la importancia de encontrar

la relación adecuada que permita obtener los mejores resultados. Por este motivo se decidió trabajar en las siguientes etapas de la experimentación con una relación molar 1:1. Estos resultados son similares a los obtenidos por Kitis et al. (1999), en su estudio de un pre-tratamiento de efluentes que contenían surfactantes no iónicos (p. 2 678).

En el caso de la concentración de H_2O_2 , este factor presentó un efecto negativo o inversamente proporcional, es decir que un incremento en la concentración de H_2O_2 generó una menor concentración final de LSS. A pesar de ello, esta variable no presentó diferencias estadísticamente significativas en el rango empleado en este estudio, por lo que se decidió trabajar con una concentración de H_2O_2 de 1 000 ppm, debido a un criterio de costos del tratamiento del efluente.

En la Figura 3.3 se puede apreciar que la interacción que mayor influencia presentó en la degradación de LSS fue entre la concentración inicial de LSS y la relación molar $[H_2O_2]:[Fe]$. Esto quiere decir que estos se considerarían los factores más importantes en caso de que se los variara simultáneamente.

3.2 EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DEL COMPLEJO EDTA- Fe^{2+} Y DEL COMPLEJO EDTA- Fe^{3+} , EN LA REMOCIÓN DE LAURIL SULFATO DE SODIO A TRAVÉS DE UN MÉTODO FENTON MODIFICADO

La remoción de LSS a través del método Fenton modificado con EDTA, se analizó en función de la presencia del complejo EDTA- Fe^{2+} o EDTA- Fe^{3+} y de la relación molar $[EDTA]:[Fe]$ como se detalla a continuación. Los valores de los cuales se realizó el procesamiento de estos datos se presentan en el Anexo II.

3.2.1 REMOCIÓN DE LSS CON COMPLEJO EDTA-Fe²⁺

Los resultados de los tratamientos de un efluente tratado con un proceso Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ se presentan en la Tabla 3.7 y se representan en la Figura 3.4.

Tabla 3.7. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ a diferentes relaciones [EDTA]:[Fe]

Tiempo [min]	[EDTA]:[Fe] 1:1 ^a	[EDTA]:[Fe] 1:2 ^b
0	1 500,00	1 500,00
2,5	317,69	411,99
5	194,98	284,24
10	92,30	139,60
20	16,13	57,64
40	0,36	7,86

^{a, b} $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

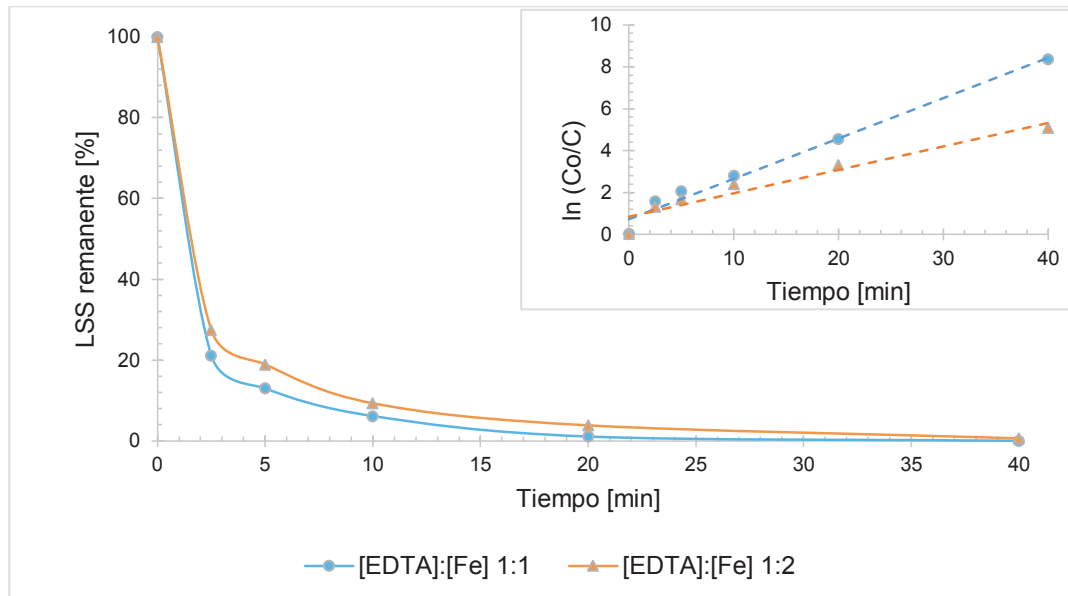


Figura 3.4. Variación del porcentaje de LSS remanente en un efluente tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ y diferentes relaciones [EDTA]:[Fe]. Inserto: Linealización de los datos para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden

En la Tabla 3.7 y en la Figura 3.4, se puede apreciar que el proceso de degradación de LSS fue más eficiente cuando la relación molar entre el agente quelante y el hierro fue de 1:1. Esto puede deberse a que el hierro no acomplejado, en un tratamiento realizado a pH neutro, tiende a formar complejos como hidróxidos que precipitan. Esta precipitación reduce la participación activa del hierro en la formación de radicales hidroxilo el proceso Fenton (Kremer, 2003, p. 1 735). Este hecho fue confirmado durante la experimentación con la visualización de precipitados durante el proceso Fenton.

Adicionalmente, como se describió en el acápite 1.2.3, el proceso Fenton modificado podría estar regido por otro mecanismo de reacción diferente a la producción de hidroxilos, como la formación de especies ferriles o la interacción directa del complejo en el proceso, lo cual incrementaría la velocidad de degradación del surfactante.

Además, en el caso de la relación molar EDTA:Fe²⁺ equivalente a 1:1 se alcanzó un valor que cumple con la norma TULSMA en un tiempo de 40 min, mientras que para la relación molar EDTA-Fe²⁺ 1:2 este valor no se alcanzó en el mismo tiempo.

El análisis de la cinética del proceso de degradación de LSS se realizó con ayuda de la Figura 3.4 y las linealizaciones correspondientes a las curvas de degradación que se encuentran en el inserto de la misma. En esta figura se puede observar que ambas curvas presentan una tendencia similar.

Las constantes de velocidad y coeficientes de correlación obtenidos de la linealización de las curvas de degradación de LSS para una cinética de pseudo primer orden, se presentan en la Tabla 3.8. Las constantes de velocidad confirmaron que la reacción de degradación de LSS se da más rápido con una relación [EDTA]:[Fe] de 1:1 que con una de 2:1. Los coeficientes de correlación permitieron afirmar que los datos se ajustaron al modelo propuesto.

Tabla 3.8. Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el proceso de degradación de LSS tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ y dos diferentes relaciones molares [EDTA]:[Fe]

[EDTA]:[Fe]	k [min ⁻¹]	r ²
1:1	0,1928	0,9813
1:2	0,1167	0,9389

3.2.2 REMOCIÓN DE LSS CON COMPLEJO EDTA-Fe³⁺

En la Tabla 3.9 y Figura 3.5 se presentan los resultados de los tratamientos de LSS con un proceso Fenton modificado con complejo EDTA-Fe³⁺.

Tabla 3.9. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe³⁺ a diferentes relaciones [EDTA]:[Fe]

Tiempo [min]	[EDTA]:[Fe] 1:1 ^a	[EDTA]:[Fe] 1:2 ^b
0	1 500,00	1 500,00
2,5	491,81	608,55
5	324,09	434,33
10	142,17	208,88
20	30,52	40,76
40	1,06	9,54

^{a, b} $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

Como se puede observar en la Tabla 3.9 y en la Figura 3.5, ambas curvas presentaron una tendencia y, además fue similar a la presentada por las curvas obtenidas por el proceso Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺. Al igual que en el proceso Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺, la remoción de LSS fue más eficiente para la relación molar [EDTA]:[Fe] equivalente a 1:1. Esto puede deberse a la formación de otros compuestos de hierro como hidróxidos, debido al pH neutro, y su correspondiente precipitación con la pérdida de actividad del hierro en el proceso Fenton, como se describió en el acápite 3.2.1. En el caso de estos experimentos, también se observó la presencia de precipitados durante su desarrollo.

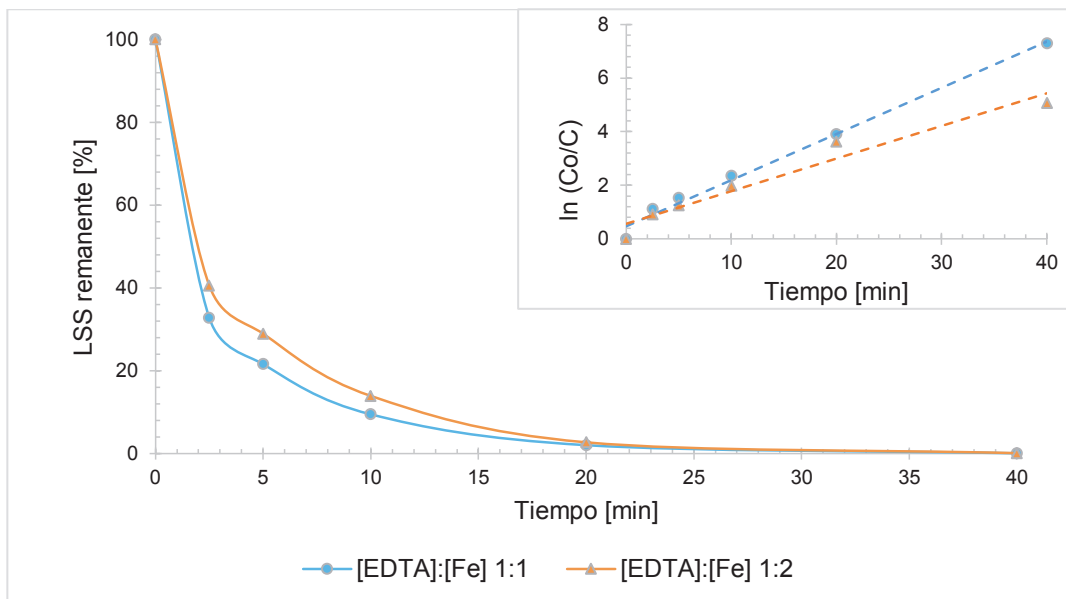


Figura 3.5. Variación del porcentaje de LSS remanente en un efluente tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe³⁺ y diferentes relaciones [EDTA]:[Fe]. Inserto: Linealización de los datos para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden

En estos experimentos, un valor que cumple con la norma TULSMA fue alcanzado en un tiempo de 40 min con la relación molar 1:1, mientras que la relación molar 1:2 no permitió alcanzar este valor en el mismo tiempo.

En la Tabla 3.10 se presentan las constantes de velocidad y coeficientes de correlación obtenidos de la linealización de las curvas presentadas en la Figura 3.5.

Tabla 3.10. Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el proceso de degradación de LSS tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe³⁺ y dos diferentes relaciones [EDTA]:[Fe]

[EDTA]:[Fe]	k [min ⁻¹]	r ²
1:1	0,1722	0,9900
1:2	0,1218	0,9555

Estas constantes de velocidad también se ajustaron a una cinética de pseudo primer orden y confirmaron que la degradación de LSS se da a mayor velocidad cuando la relación de quelación es 1:1.

3.2.3 DISCUSIÓN Y SELECCIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES EN LA REMOCIÓN DE LSS CON EL MÉTODO FENTON MODIFICADO

Cabe recalcar, que los resultados obtenidos permitieron confirmar que es posible realizar un proceso Fenton a un pH neutro cuando el hierro se encuentra acomplejado. En el proceso, no se visualizó precipitación de hierro y la cinética del proceso demostró que no se pierde eficiencia, por lo cual sus resultados son comparables con los de un proceso Fenton tradicional.

La selección de las mejores condiciones para un proceso Fenton modificado se realizó con base en los resultados presentados en los acápites 3.2.1 y 3.2.2, y el análisis estadístico desarrollado con el programa STATGRAPHICS Centurion XVI Versión 16.1.18. El diseño experimental tuvo una variable de salida que correspondió a la concentración final de LSS en cada tratamiento y dos factores experimentales: el complejo EDTA-Fe^{2+} o EDTA-Fe^{3+} y la relación molar $[\text{EDTA}]:[\text{Fe}]$ (1:1 y 1:2). El análisis ANOVA, que se presenta en la Tabla 2 del Anexo III, permitió determinar que ambos factores presentan efectos estadísticamente significativos sobre la reducción de la concentración de LSS. Por ello, para determinar cuál fue el factor que presentó mayor efecto se elaboró el diagrama de Pareto, presentado en la Figura 3.6 (Spiegel y Stephens, 2005, p. 495).

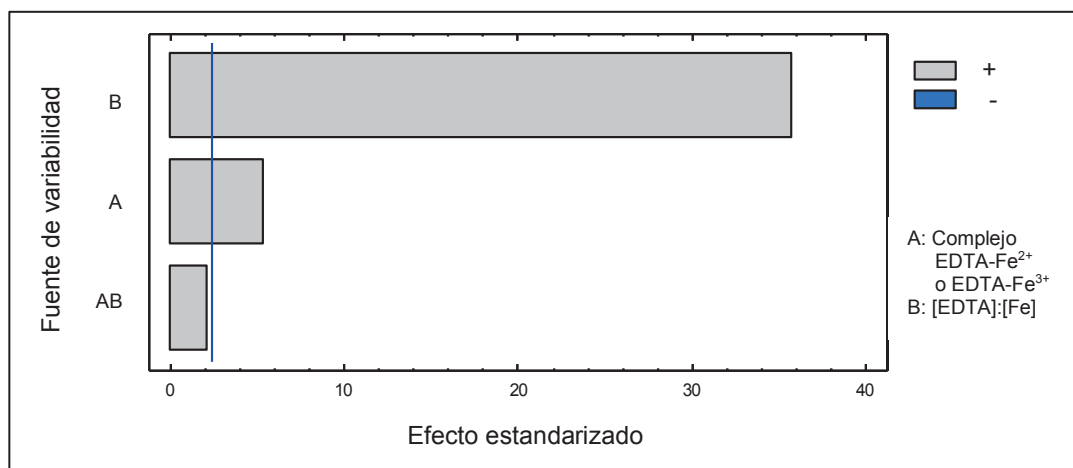


Figura 3.6. Diagrama de Pareto estandarizado para la disminución de la concentración de LSS en un tratamiento Fenton modificado con EDTA ($\alpha = 0,05$)

En este diagrama se puede apreciar que la relación molar [EDTA]:[Fe] fue la variable que más influencia ocasionó en la degradación de LSS, con un efecto positivo o directamente proporcional. Esto quiere decir que el incremento de esta relación provocó un incremento de la concentración final de LSS. Esto se puede explicar por el comportamiento del complejo EDTA-Fe, y la influencia del pH cuando no todo el hierro se encuentra como parte del complejo, por lo cual pierde su participación activa en el proceso Fenton. Por estas razones, se decidió trabajar en las siguientes etapas de la parte experimental con una relación molar 1:1.

El complejo empleado también presentó un efecto positivo en la remoción de LSS. Es decir, con el uso del complejo EDTA-Fe³⁺ se obtuvieron concentraciones finales más altas que las obtenidas con complejo EDTA-Fe²⁺. Por este motivo, se decidió que el complejo que mejores condiciones presentó para la remoción de LSS fue EDTA-Fe²⁺, con el cual se realizaron los experimentos posteriores. La interacción de ambas variables no presentó un efecto estadísticamente significativo.

3.2.4 REMOCIÓN DE LSS SOLO CON LA ACCIÓN DE H₂O₂

Para analizar si el método Fenton modificado con EDTA se comporta como un proceso de oxidación avanzada, se realizó un experimento en el cual se monitoreó la degradación de LSS solo con la acción de H₂O₂, en una concentración de 1 000 ppm. Los resultados de este experimento se presentan en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente de LSS tratado solo con la acción de H₂O₂

Tiempo [min]	[H ₂ O ₂] = 1 000 ppm ^a
0	1 500,00
10	1 265,61
20	1 141,49
40	1 039,75
80	950,95
120	891,16

^a, $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

En esta tabla se puede observar que la degradación de LSS se da a una velocidad baja en comparación con los resultados experimentales presentados en los acápites 3.1.1, 3.1.2, 3.2.1 y 3.2.2. En este caso, en 120 min que se realizó el experimento no se alcanzaron valores que permitan cumplir con la norma TULSMA.

Adicionalmente, para establecer una comparación entre la degradación de LSS con H_2O_2 y con los procesos Fenton tradicional y modificado, se graficaron las curvas de LSS remanente en cada tratamiento, como se puede ver en la Figura 3.7.

La linealización de los datos ajustados a una cinética de pseudo primer orden se encuentra en la Figura 3.8.

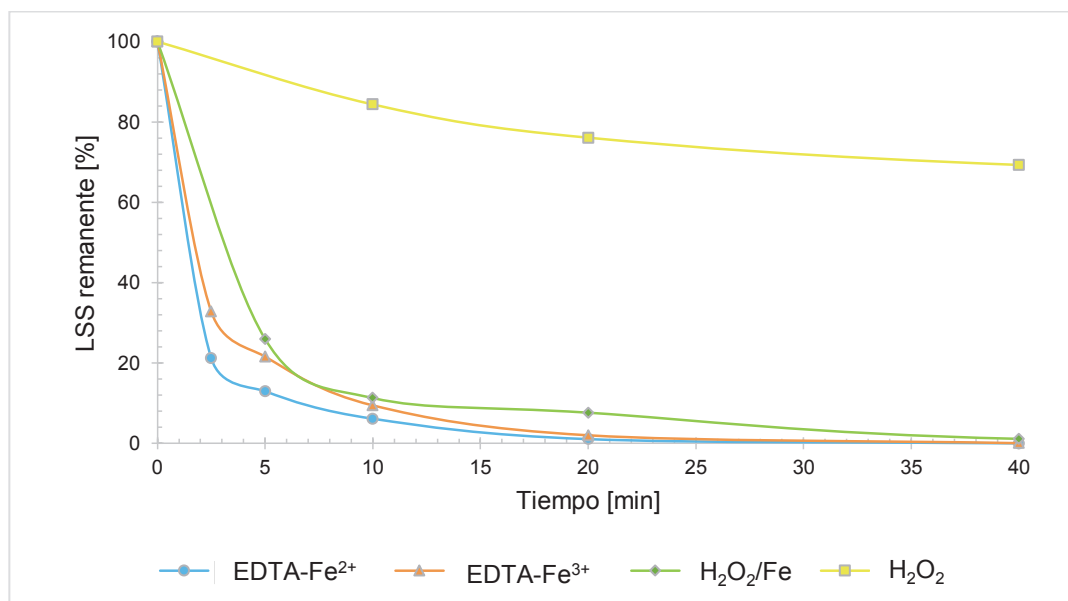


Figura 3.7. Variación del porcentaje de LSS remanente en un efluente tratado con un método Fenton tradicional, un tratamiento Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ y EDTA-Fe³⁺ y solo con la acción de H₂O₂.

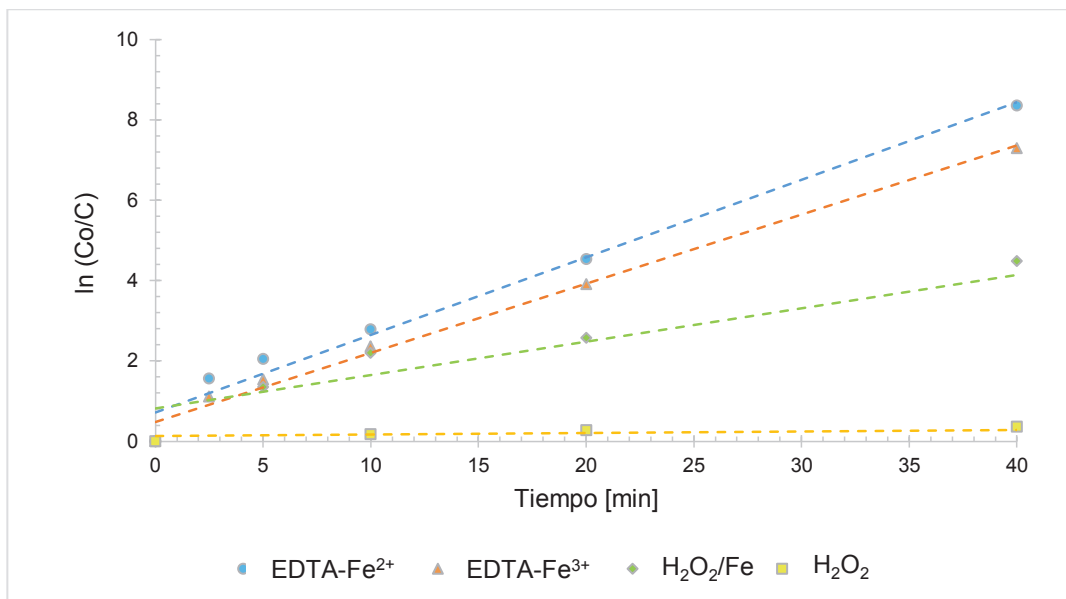


Figura 3.8. Linealización de los datos de variación de [LSS] para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden, en un efluente tratado con un método Fenton tradicional, un tratamiento Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ y EDTA-Fe³⁺ y solo con la acción de H₂O₂

En estas figuras se puede observar que las pendientes de los tratamientos modificados con complejo EDTA-Fe²⁺ y EDTA-Fe³⁺ son más elevadas que las de un tratamiento Fenton tradicional y del tratamiento realizado solo con H₂O₂.

En la Tabla 3.12, se reportan las constantes de velocidad de la reacción de degradación del LSS y los coeficientes de correlación obtenidos de la linealización de los datos presentados en la Figura 3.8.

Tabla 3.12. Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el proceso de degradación de LSS tratado con un método Fenton tradicional, un tratamiento Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ y EDTA-Fe³⁺ y solo con la acción de H₂O₂

Tratamiento	k [min ⁻¹]	r ²
H ₂ O ₂	0,0038	0,8202
H ₂ O ₂ /Fe	0,0664	0,8974
EDTA-Fe ³⁺	0,1722	0,9900
EDTA-Fe ²⁺	0,1928	0,9813

En esta tabla se puede observar que la constante de reacción, cuando se empleó un tratamiento Fenton modificado con EDTA-Fe³⁺ y EDTA-Fe²⁺ fue aproximadamente 3 veces superior al valor de la constante de velocidad obtenida para un tratamiento Fenton tradicional. Esto podría justificarse a través del comportamiento catalítico que exhibe el complejo, que puede darse a través de un mecanismo de formación de radicales hidroxilo, o por la interacción directa del complejo en el proceso Fenton, como se describió en el acápite 1.2.3.

3.2.5 REMOCIÓN DE LSS CON OTRAS CONCENTRACIONES DE COMPLEJO EDTA-Fe²⁺

Las constantes cinéticas presentadas en el acápite 3.2.1 y 3.2.2 plantearon la duda de si el complejo actuaba como un catalizador o no en la reacción. Por este motivo, se decidió realizar dos experimentos adicionales con dos concentraciones diferentes del complejo en la solución, bajo las mejores condiciones establecidas en los acápites 3.1.3 y 3.2.3, las cuales fueron 1 000 ppm de H₂O₂ y el uso de complejo EDTA-Fe²⁺ con una relación [EDTA]:[Fe] de 1:1. El resumen de los resultados de la degradación de LSS de estos experimentos se presenta en la Tabla 3.13. Los resultados se encuentran en el Anexo II.

Tabla 3.13. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, de un efluente de LSS tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ a diferentes concentraciones de complejo

Tiempo [min]	[EDTA-Fe ²⁺] = 0,02 M ^a	[EDTA-Fe ²⁺] = 0,04 M ^b
0	1 500,00	1 500,00
2,5	555,16	235,67
5	398,98	134,46
10	223,67	47,09
20	58,13	3,96
40	4,18	0,07

^{a, b} $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

En la Figura 3.9 se presentan los resultados de esta experimentación y se comparan con los datos obtenidos para la concentración 0,03 M de complejo, presentados en el acápite 3.2.1.

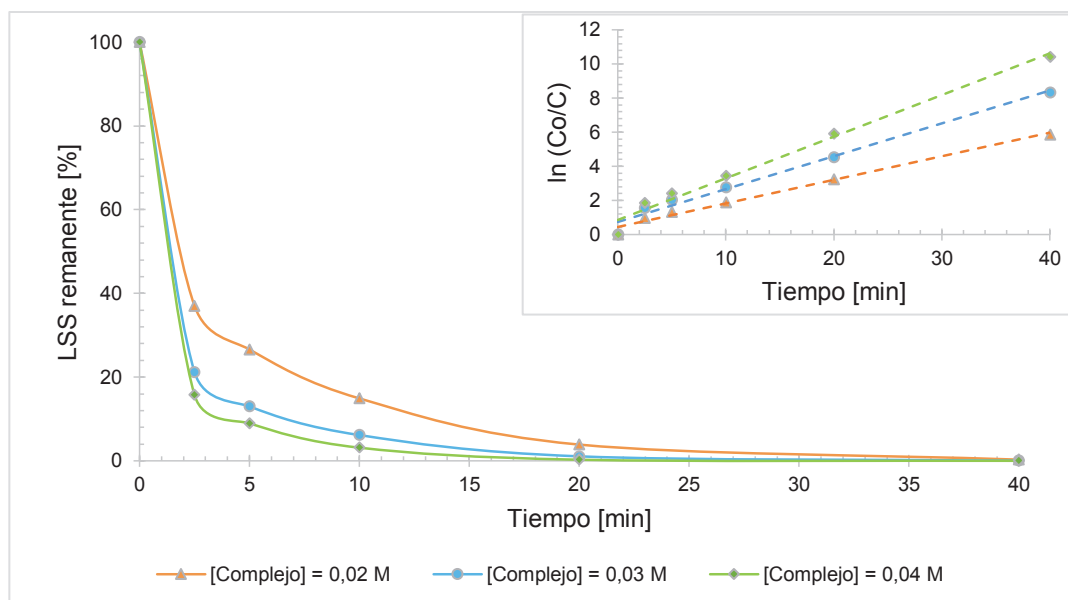


Figura 3.9. Variación del porcentaje de LSS remanente en un efluente tratado en un método Fenton modificado con diferentes $[\text{EDTA-Fe}^{2+}]$. Inserto: Linealización de los datos para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden

En la Tabla 3.13 y Figura 3.9, se puede observar que la remoción de LSS se ve afectada por la concentración de complejo presente en la solución del tratamiento. Las curvas de degradación de LSS presentaron una tendencia similar y el descenso de la concentración de LSS está definido por la concentración del complejo empleada en el tratamiento. En el caso del tratamiento realizado con 0,04 M de complejo, un valor que permita cumplir con la norma TULSMA fue alcanzado en un tiempo de 40 min; mientras que para una concentración de 0,02 M de complejo, el valor no fue alcanzado en el mismo tiempo (Ministerio del Ambiente, 2015, p. 23).

En la Tabla 3.14 se reportan las constantes de velocidad y los coeficientes de correlación obtenidos para la linealización de los datos, cuando estos se ajustaron a un modelo de cinética de pseudo primer orden. Los coeficientes de correlación confirmaron que los datos se ajustaron al modelo propuesto.

Tabla 3.14. Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el proceso de degradación de LSS tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ a tres diferentes concentraciones de complejo

[Complejo] [M]	k [min ⁻¹]	r ²
0,02	0,1380	0,9866
0,03	0,1928	0,9813
0,04	0,2446	0,9841

Con base en las observaciones realizadas en la Figura 3.9, se decidió graficar la constante de velocidad en función de la concentración de complejo empleada y se presenta en la Figura 3.10.

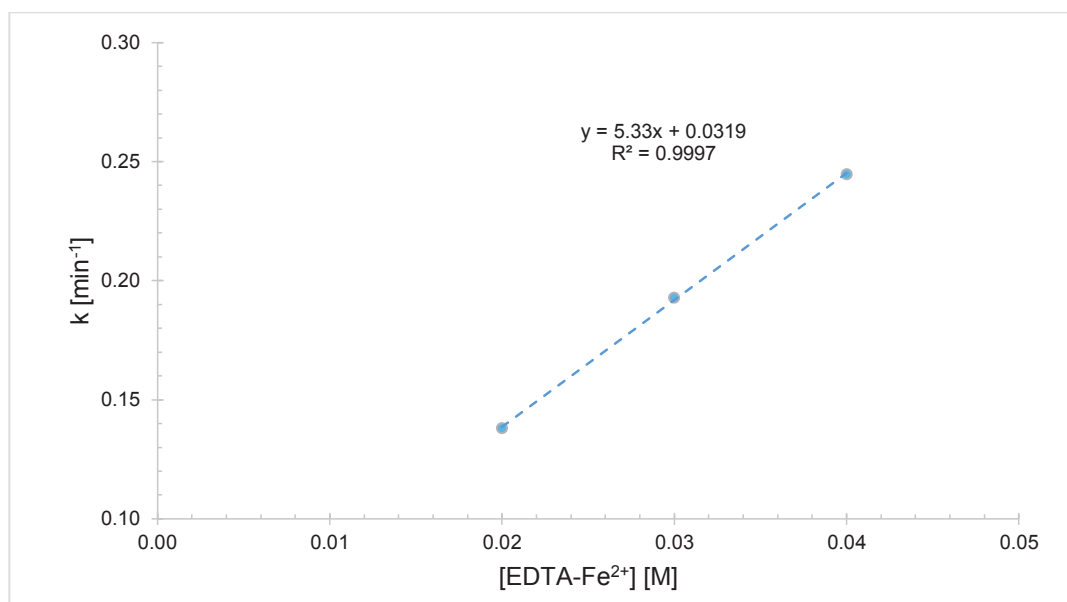


Figura 3.10. Relación entre las constantes de velocidad y la concentración de complejo EDTA-Fe²⁺ en un proceso Fenton modificado para la degradación de LSS

En esta figura, se puede observar que en el rango utilizado en el desarrollo experimental de este trabajo existe una relación directa y entre las constantes de velocidad y concentración del complejo EDTA-Fe²⁺ empleado en el tratamiento para la degradación de LSS. De acuerdo con lo descrito en el acápite 1.2.4, esta relación permite confirmar que el proceso de degradación de LSS en un tratamiento Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ está regido por una catálisis homogénea y que dicho complejo exhibe un comportamiento catalítico en el rango de estudio.

3.3 EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN ALCANZADA EN UNA MEZCLA DE LOS SURFACTANTES LAURIL SULFATO DE SODIO, SULFONATO DE ALQUIL BENCENO LINEAL Y SULFOSUCCIONATO DE SODIO SOMETIDOS A LAS MEJORES CONDICIONES DE TRATAMIENTO ENCONTRADAS

Las mejores condiciones de tratamiento encontradas en el acápite 3.1.3 y 3.2.3 fueron empleadas para realizar el tratamiento de LSS, SS y una mezcla de los tres surfactantes en estudio. Un resumen de los resultados obtenidos se presenta en la Tabla 3.15 y en la Figura 3.11 y en forma completa en el Anexo II.

Tabla 3.15. Variación de la concentración de surfactante [ppm] con el tiempo, en un efluente con LSS, LAS, SS y una mezcla de los tres tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ a las mejores condiciones determinadas

Tiempo [min]	LAS ^a	SS ^b	Mezcla ^c
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00
2,5	600,05	511,00	386,71
5	428,14	344,97	258,54
10	198,08	160,79	104,57
20	45,12	29,18	18,19
40	2,62	1,30	0,60

^{a, b, c} $\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

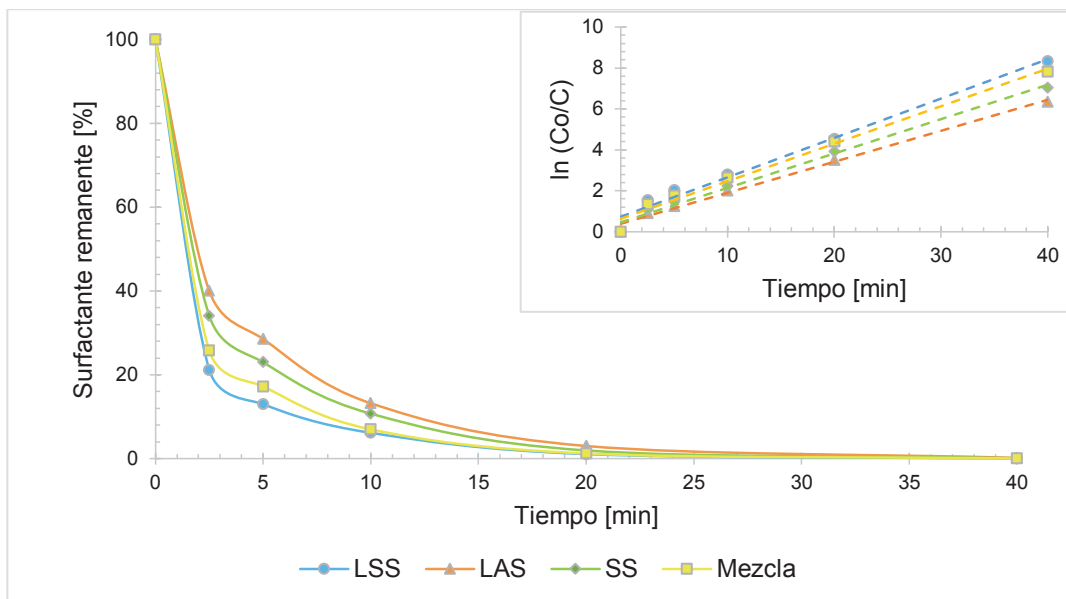


Figura 3.11. Variación del porcentaje de LSS, LAS, SS y una mezcla de los tres surfactantes en un efluente tratado a las mejores condiciones determinadas. Inserto: Linealización de los datos para ajustar la cinética a un sistema de pseudo primer orden

Como se puede observar en la Tabla 3.15 y Figura 3.11, existió una tendencia similar en la degradación de cada compuesto surfactante y de la mezcla de los tres. En el caso de la mezcla, se determinó la presencia de surfactante en el efluente, pero no se identificaron individualmente los mismos.

Además, se puede observar que en los casos del SS y de la mezcla de los surfactantes, valores que permiten cumplir con la norma TULSMA fueron alcanzados en un tiempo de 40 min, que no fue el caso de LAS. Estos resultados pueden deberse a la geometría molecular del compuesto, por ejemplo, el LAS presenta un anillo aromático que, en general, es más difícil de modificar que estructuras lineales o que presentan dobles enlaces como los sulfatos y los sulfonatos. Como se observa en las Figuras 1.9, 1.10 y 1.11. Esto concuerda con los resultados de otros autores que confirman que es más fácil degradar la parte lineal de la molécula, que las estructuras aromáticas (Chitra, Paramasivan, Shanmugamani, Rao y Biplob, 2014, p. 170).

También se puede observar que la degradación de la mezcla de los tres surfactantes presenta una cinética intermedia entre la cinética de LSS y la cinética de los otros compuestos.

Del estudio cinético se pudo obtener las constantes de velocidad y los coeficientes de correlación, que se presentan en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16. Constantes de velocidad de una reacción de pseudo primer orden y coeficientes de correlación en el proceso de degradación de LSS, LAS, SS y una mezcla de los tres surfactantes en un efluente tratado en un método Fenton modificado a las mejores condiciones determinadas

Surfactante	k [min ⁻¹]	r ²
LSS	0,1928	0,9813
LAS	0,1517	0,9917
SS	0,1677	0,9901
Mezcla	0,1834	0,9848

En esta tabla se puede observar que los valores encontrados de las constantes de velocidad son similares para los cuatro casos en estudio y que todos los casos se ajustan a un modelo de cinética de pseudo primer orden.

Por último, para estos resultados también se realizó un análisis estadístico con el programa STATGRAPHICS Centurion XVI en versión 16.1.8. La variable que se consideró de salida fue la concentración de surfactante final. El factor experimental se consideró a cada surfactante, en vista de que todos los tratamientos se dieron bajo las mismas condiciones.

El ANOVA realizado, que se encuentra reportado en la Tabla AIII.4 del Anexo III, permitió determinar que existieron diferencias estadísticamente significativas para los tres surfactantes y para la mezcla de los mismos. Por ello, se realizó el gráfico de medias e intervalos LSD, que se presenta en la Figura 3.12. En esta figura se puede apreciar que no existió homogeneidad entre los grupos, lo que significa que existieron diferencias estadísticamente significativas entre ellos con un nivel de confianza de 95 %. Estos resultados permiten confirmar que el surfactante presenta

un efecto sobre su propia degradación, probablemente debido a su geometría molecular como se explicó en párrafos anteriores.

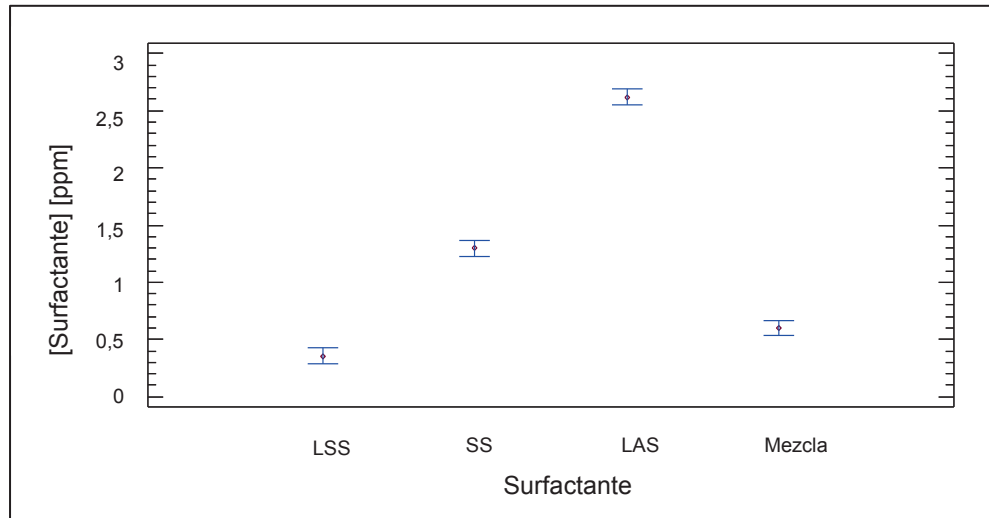


Figura 3.12. Gráfico de medias e intervalos LSD para LSS, LAS, SS y una mezcla de los tres surfactantes en un efluente tratado a las mejores condiciones determinadas

Finalmente, se puede decir que las mejores condiciones seleccionadas para el tratamiento de una mezcla de surfactantes, lauril sulfato de sodio, alquil benceno sulfonato de sodio y sulfosuccinato de sodio, fueron las siguientes: 1 000 ppm de H_2O_2 , una relación molar $[H_2O_2]:[Fe]$ equivalente a 1:1, el uso de un complejo EDTA- Fe^{2+} y una relación molar $[EDTA]:[Fe]$ de 1:1. Con el uso de estas condiciones se alcanzó un valor del parámetro surfactantes remanentes en el efluente, que permitió cumplir con el límite máximo permisible estipulado dentro de la norma TULSMA en un tiempo de 40 min.

3.4 DISEÑO DE UNA PLANTA PILOTO DE 30 M³/DÍA PARA EL TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES Y ANÁLISIS DE LOS COSTOS DEL TRATAMIENTO DE EFLUENTES CON SURFACTANTES

Con base en los resultados obtenidos en el acápite 3.3, se realizó el diseño de una planta piloto de 30 m³/ día para el tratamiento de efluentes contaminados con una mezcla de surfactantes: lauril sulfato de sodio, alquil benceno sulfonato de sodio y sulfosuccinato de sodio.

3.4.1 CONSIDERACIONES PARA EL DISEÑO

Como se indicó en el acápite 2.4, para el diseño de la planta piloto de tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes se fijó un volumen de 30 m³. La planta operará de forma discontinua, por lo que se consideró oportuno que fuera una operación de la PTAR principal, donde se podría, incluso, usar el mismo tanque de almacenamiento como tanque pulmón. Se propuso realizar el tratamiento tres veces al día para reducir las dimensiones de los equipos empleados.

La planta de tratamiento estará dividida en tres etapas. En la primera, se formará el complejo EDTA-Fe²⁺ y se acondicionará para su adición al efluente. En la segunda etapa se llevará a cabo el proceso Fenton y, por último, en la tercera se realizarán los procesos de coagulación y filtración.

Adicionalmente, se consideró que el volumen del complejo añadido correspondería al 10 % del volumen total del tratamiento en cada carga “batch” del proceso (Barbusinski, 2009b, p. 91).

El tiempo de residencia de la carga “batch” en el proceso Fenton fue determinado en función de los resultados de cinética obtenidos en el acápite 3.3.

3.4.2 BALANCE DE MASA, ENERGÍA Y SELECCIÓN DE EQUIPOS PARA LA PLANTA PILOTO DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS CON SURFACTANTES

Con base en las consideraciones propuestas en el acápite 3.4.2, se realizaron los balances de masa y energía para la planta piloto de tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes. Las cantidades de reactivos necesarios y el consumo energético de la planta piloto se presentan en las Tablas 3.17 y 3.18 respectivamente.

Tabla 3.17. Cantidades de reactivos necesarios para la operación de planta piloto de 30 m³/día para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes

Reactivo	Cantidad [kg/carga “batch”]	Cantidad [kg/día]
Ácido sulfúrico (1 M)	4,08	12,24
Hidróxido de sodio (1 M)	0,44	1,33
Policloruro de aluminio	0,01	0,03
Sulfato de hierro heptahidratado	18,22	54,66
Peróxido de hidrógeno (30 %)	37,03	111,11
EDTA	82,71	248,14

Tabla 3.18. Consumo energético necesario para la operación de la planta piloto de 30 m³/día para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes

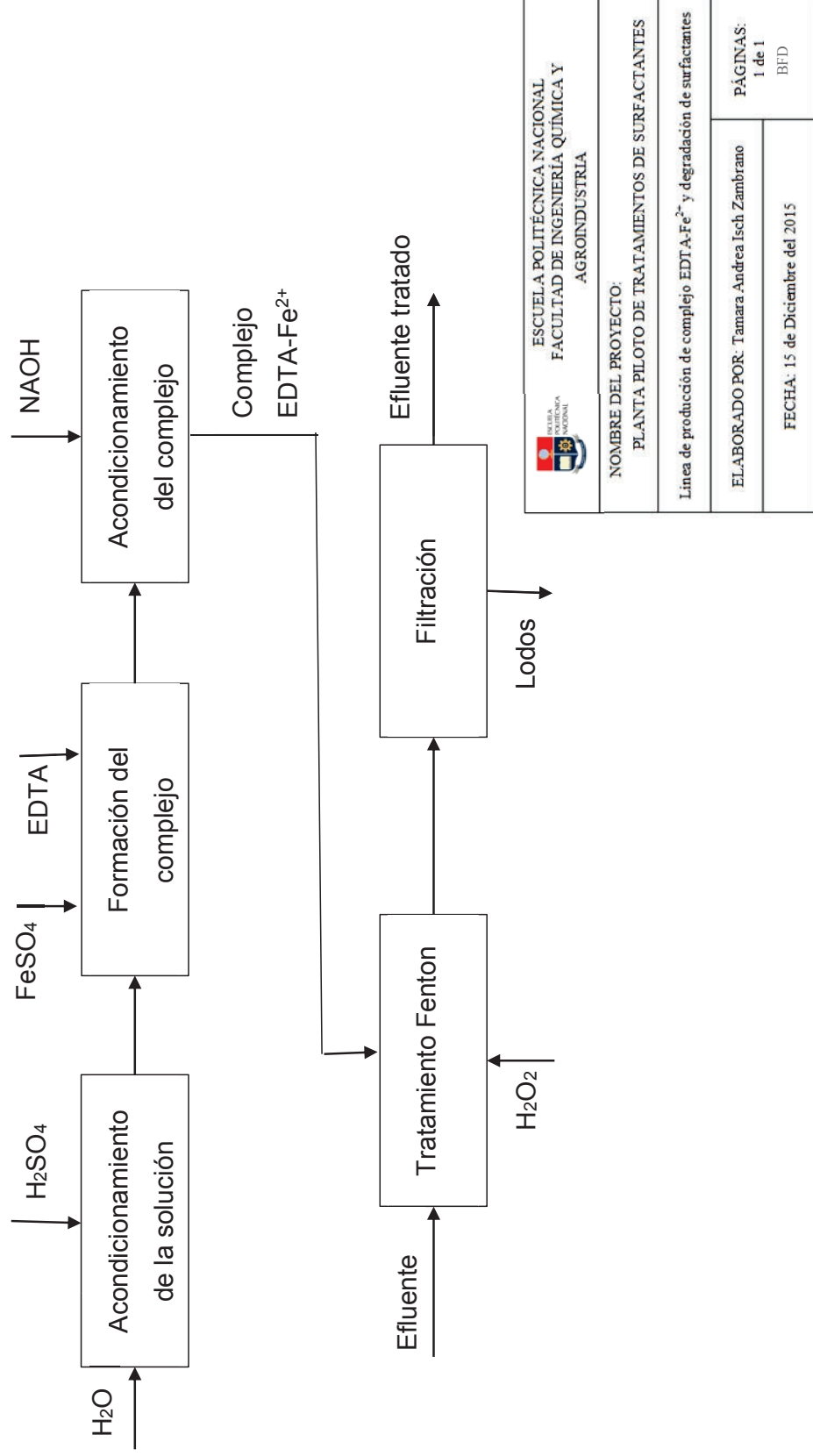
Proceso	Energía requerida [kWh]
Formación del complejo	6,7
Bombeo	2,5
Proceso Fenton	61,2
Filtración	4,0
TOTAL	74,4

En función de las etapas de proceso propuestas, se realizó el dimensionamiento y selección de los equipos. El listado de equipos requeridos, conjuntamente con la nomenclatura asignada a cada uno de ellos, se presenta en la Tabla 3.19. Las especificaciones de los mismos, se presentan en las Tablas 3.20, 3.21, 3.22 y 3.23 y 3.24.

Tabla 3.19. Listado de equipos seleccionados para la planta piloto de 30 m³/día para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes

Equipo	Nomenclatura	Etapa
Tanque agitado para acondicionamiento y disolución del hierro	TK-101	Formación del complejo
Bomba centrífuga	B-102	Formación del complejo
Tanque agitado para adición de EDTA y acondicionamiento del complejo	TK-103	Formación del complejo
Bomba centrífuga	B-104	Proceso Fenton
Tanque agitado para el proceso Fenton	TK-105	Proceso Fenton
Bomba centrífuga	B-106	Filtración
Filtro-prensa	FP-107	Filtración

Con los resultados obtenidos del balance de masa y la selección de los equipos se realizaron el diagrama de bloques del proceso (BFD), el diagrama de flujo del proceso (PFD) y la distribución en planta (Layout) para la planta piloto de 30 m³/día para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes. Estos diagramas se presentan en las Figuras 3.13, 3.14 y 3,14 respectivamente.




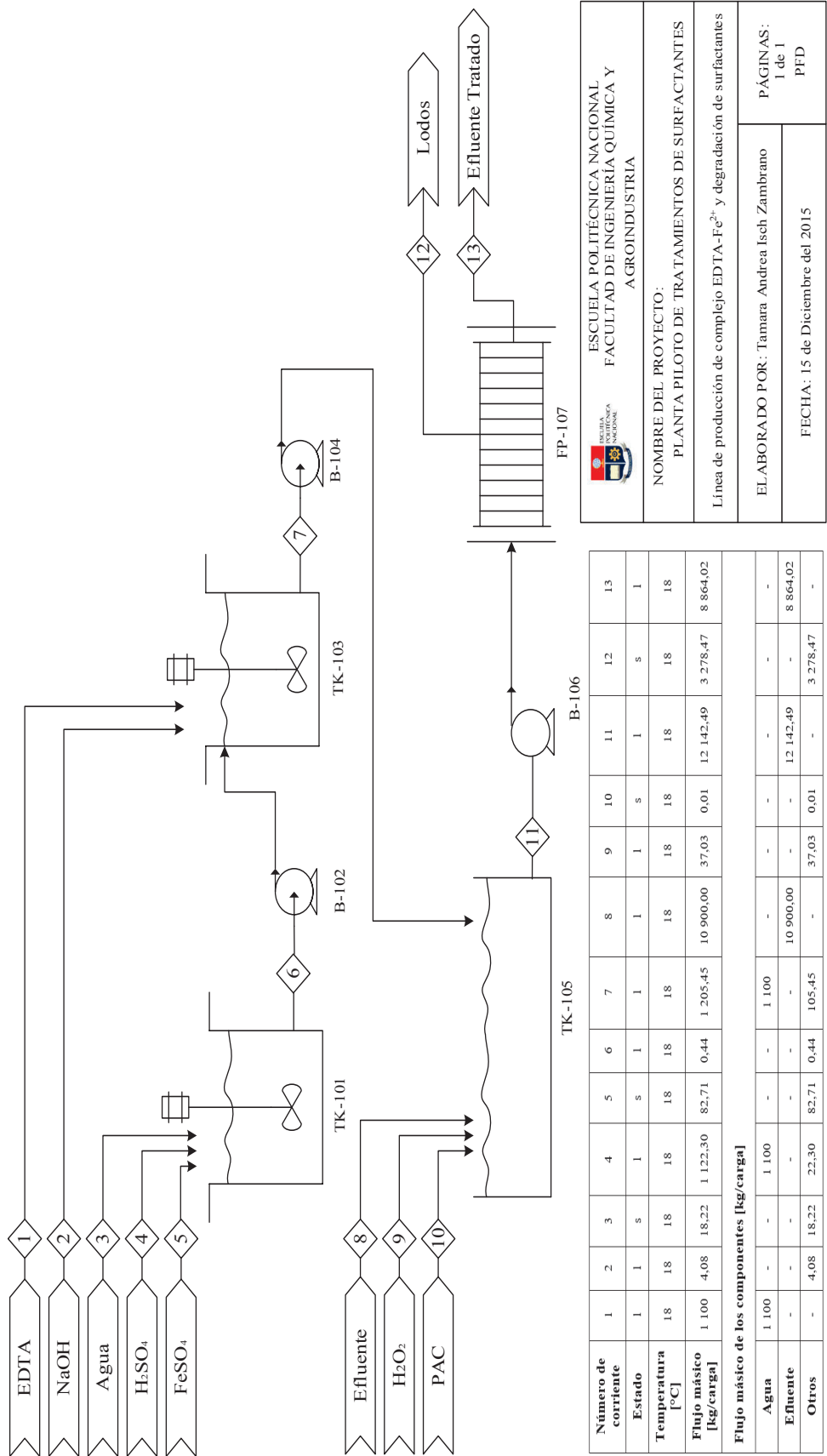

 ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA	
NOMBRE DEL PROYECTO: PLANTA PILOTO DE TRATAMIENTOS DE SURFACTANTES	
Línea de producción de complejo EDTA-Fe ²⁺ y degradación de surfactantes	
ELABORADO POR: Tamara Andrea Isch Zambrano	PÁGINAS: 1 de 1 BFD
FECHA: 15 de Diciembre del 2015	

Figura 3.13. Diagrama de bloques (BFD) de la planta piloto para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes



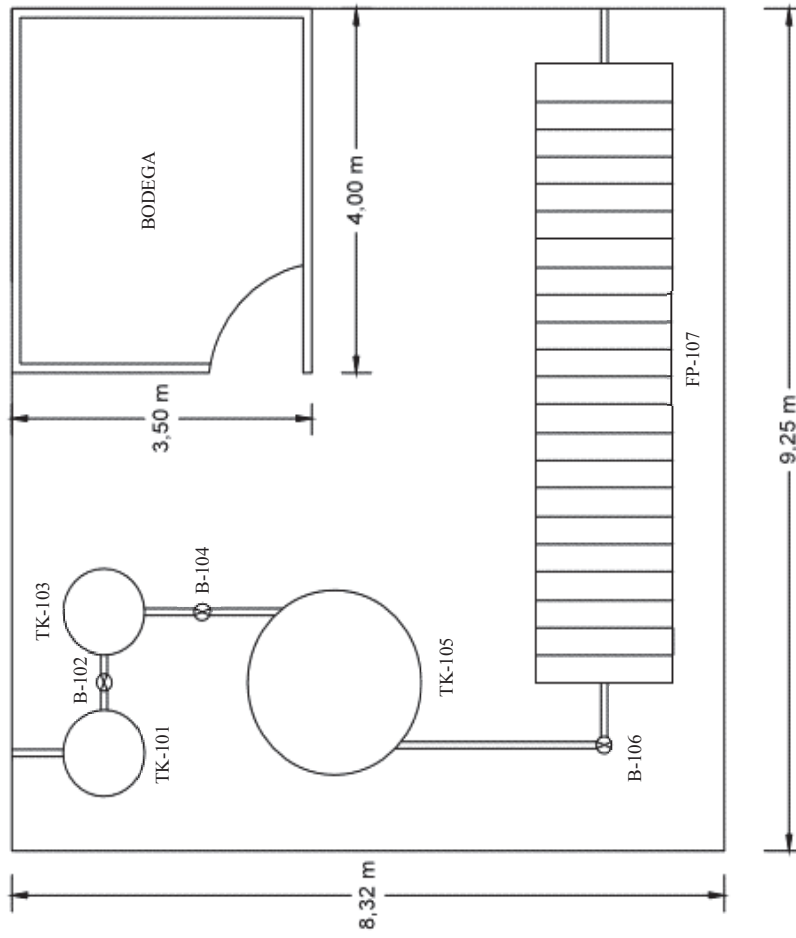

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA

NOMBRE DEL PROYECTO:
PLANTA PILOTO DE TRATAMIENTOS DE SURFACTANTES

Línea de producción de complejo EDTA-Fe²⁺ y degradación de surfactantes

ELABORADO POR: Tamara Andrea Isch Zambrano	PÁGINAS: 1 de 1
FECHA: 15 de Diciembre del 2015	PFD

Figura 3.14. Diagrama de flujo del proceso (PFD) de la planta piloto para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes




 <p>ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA</p>	
<p>NOMBRE DEL PROYECTO: PLANTA PILOTO DE TRATAMIENTOS DE SURFACTANTES</p>	
<p>Línea de producción de complejo EDTA-Fe²⁺ y degradación de surfactantes</p>	
<p>ELABORADO POR: Tamara Andrea Isch Zambrano</p>	<p>PÁGINAS: 1 de 1 Layout</p>
<p>FECHA: 15 de Diciembre del 2015</p>	

Figura 3.15. Diagrama de distribución en planta (Layout) de la planta piloto para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes

Tabla 3.20. Hoja de especificaciones de los tanques para formación del complejo

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N° 1											
Nombre del equipo	Tanque agitado										
Identificación	TK-101 y TK-103										
Fabricación	Fabricante: Fabricación nacional Número de equipos: 2										
Función	Permite la agitación y mezcla del líquido mediante agitadores de tipo turbina.										
Tipo de operación	Batch										
Datos de diseño	Dimensiones: Altura [H] = 1,9 [m] Diámetro [Ø] = 0,95 [m] Capacidad: 1,4 [m ³]										
	Condiciones de operación: Potencia: 9 [hp] Voltaje: 220 [V]										
Material de fabricación	Acero inoxidable AISI-304 de 0,7 mm de espesor										
Esquema del equipo											
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>T</td> <td>0,95 [m]</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>1,90 [m]</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>0,48 [m]</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>0,12 [m]</td> </tr> <tr> <td>b</td> <td>0,09 [m]</td> </tr> </tbody> </table>		T	0,95 [m]	H	1,90 [m]	C	0,48 [m]	D	0,12 [m]	b	0,09 [m]
T	0,95 [m]										
H	1,90 [m]										
C	0,48 [m]										
D	0,12 [m]										
b	0,09 [m]										

Tabla 3.21. Hoja de especificaciones de las bombas centrífugas para el complejo

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N° 2																																					
Nombre del equipo	Bomba centrífuga																																				
Identificación	B-102 y B-104																																				
Fabricación	Fabricante: Walrus wáter pumps Número de equipos: 2																																				
Función	Permite el bombeo de un fluido mediante el giro de aspas, el caudal es en función de la velocidad de giro del rotor que controla las aspas.																																				
Tipo de operación	Batch																																				
Datos de diseño	Dimensiones: Las dimensiones se presentan en el esquema del equipo																																				
	Condiciones de operación: Potencia: 0,5 [hp] Voltaje: 220 [V] Caudal máximo: 6 [m ³ /h]																																				
Material de fabricación	Acero inoxidable																																				
Esquema del equipo																																					
<p>TPH 2T</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Model</th> <th>A(mm)</th> <th>B(mm)</th> <th>C(mm)</th> <th>D(mm)</th> <th>N.W.(kg)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>TPH 2T 2K</td> <td>305</td> <td>63</td> <td>74</td> <td>99</td> <td>11.8</td> </tr> <tr> <td>TPH 2T 3K</td> <td>323</td> <td>81</td> <td>92</td> <td>117</td> <td>11.9</td> </tr> <tr> <td>TPH 2T 4K</td> <td>341</td> <td>99</td> <td>110</td> <td>135</td> <td>12.0</td> </tr> <tr> <td>TPH 2T 5K</td> <td>399</td> <td>117</td> <td>128</td> <td>153</td> <td>13.5</td> </tr> <tr> <td>TPH 2T 6K</td> <td>417</td> <td>135</td> <td>146</td> <td>171</td> <td>13.6</td> </tr> </tbody> </table>		Model	A(mm)	B(mm)	C(mm)	D(mm)	N.W.(kg)	TPH 2T 2K	305	63	74	99	11.8	TPH 2T 3K	323	81	92	117	11.9	TPH 2T 4K	341	99	110	135	12.0	TPH 2T 5K	399	117	128	153	13.5	TPH 2T 6K	417	135	146	171	13.6
Model	A(mm)	B(mm)	C(mm)	D(mm)	N.W.(kg)																																
TPH 2T 2K	305	63	74	99	11.8																																
TPH 2T 3K	323	81	92	117	11.9																																
TPH 2T 4K	341	99	110	135	12.0																																
TPH 2T 5K	399	117	128	153	13.5																																
TPH 2T 6K	417	135	146	171	13.6																																

Tabla 3.22. Hoja de especificaciones del tanque para el proceso Fenton

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N° 3											
Nombre del equipo	Tanque agitado										
Identificación	TK-105										
Fabricación	Fabricante: Fabricación nacional Número de equipos: 1										
Función	Permite la agitación y mezcla del líquido mediante agitadores de tipo turbina.										
Tipo de operación	Batch										
Datos de diseño	Dimensiones: Altura [H] = 4,1[m] Diámetro [Ø] = 2,03 [m] Capacidad: 13,4 [m ³]										
	Condiciones de operación: Potencia: 82 [hp] Voltaje: 220 [V]										
Material de fabricación	Acero inoxidable AISI-304 de 1,6 mm de espesor										
Esquema del equipo											
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>T</td> <td>2,03 [m]</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>4,10 [m]</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>1,02 [m]</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>0,25 [m]</td> </tr> <tr> <td>b</td> <td>0,20 [m]</td> </tr> </tbody> </table>		T	2,03 [m]	H	4,10 [m]	C	1,02 [m]	D	0,25 [m]	b	0,20 [m]
T	2,03 [m]										
H	4,10 [m]										
C	1,02 [m]										
D	0,25 [m]										
b	0,20 [m]										

Tabla 3.23. Hoja de especificaciones de la bomba centrífuga para el efluente tratado

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N° 4																															
Nombre del equipo	Bomba centrífuga																														
Identificación	B-106																														
Fabricación	Fabricante: Walrus Water Pumps Número de equipos: 1																														
Función	Permite el bombeo de un fluido mediante el giro de aspas, el caudal es en función de la velocidad de giro del rotor que controla las aspas.																														
Tipo de operación	Batch																														
Datos de diseño	Dimensiones: Las dimensiones se presentan en el esquema del equipo																														
	Condiciones de operación: Potencia: 1,5 [hp] Voltaje: 220 [V] Caudal máximo: 12 [m ³ /h]																														
Material de fabricación	Acero inoxidable																														
Esquema del equipo																															
TPH 25T 50Hz																															
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Model</th> <th>A(mm)</th> <th>B(mm)</th> <th>C(mm)</th> <th>D(mm)</th> <th>N.W.(kg)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>TPH 25T2KF</td> <td>597.5</td> <td>218.5</td> <td>258.5</td> <td>180</td> <td>53.0</td> </tr> <tr> <td>TPH 25T3KF</td> <td>707.5</td> <td>278.5</td> <td>318.5</td> <td>240</td> <td>58.8</td> </tr> <tr> <td>TPH 25T4KF</td> <td>707.5</td> <td>278.5</td> <td>318.5</td> <td>240</td> <td>59.0</td> </tr> <tr> <td>TPH 25T5KF</td> <td>767.5</td> <td>338.5</td> <td>378.5</td> <td>300</td> <td>71.0</td> </tr> </tbody> </table>		Model	A(mm)	B(mm)	C(mm)	D(mm)	N.W.(kg)	TPH 25T2KF	597.5	218.5	258.5	180	53.0	TPH 25T3KF	707.5	278.5	318.5	240	58.8	TPH 25T4KF	707.5	278.5	318.5	240	59.0	TPH 25T5KF	767.5	338.5	378.5	300	71.0
Model	A(mm)	B(mm)	C(mm)	D(mm)	N.W.(kg)																										
TPH 25T2KF	597.5	218.5	258.5	180	53.0																										
TPH 25T3KF	707.5	278.5	318.5	240	58.8																										
TPH 25T4KF	707.5	278.5	318.5	240	59.0																										
TPH 25T5KF	767.5	338.5	378.5	300	71.0																										

Tabla 3.24. Hoja de especificaciones del filtro prensa

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N° 5	
Nombre del equipo	Filtro prensa
Identificación	FP-107
Fabricación	Fabricante: Aframex Número de equipos: 1
Función	Es un separador de líquidos y sólidos a través de filtración por presión. Permite deshidratar sólidos hasta obtener del 25% al 60% por peso.
Tipo de operación	Continua
Datos de diseño	Dimensiones: Altura [H] = 1,3 [m] Largo [L] = 6,8 [m] Ancho [A] = 1,6 [m]
	Condiciones de operación: Potencia: 5,4 [hp] Voltaje: 220 [V]
Material de fabricación	Acero inoxidable y Teflón
Esquema del equipo	

Además, se realizó el estudio del tiempo de operación de cada equipo con base en sus características, los cuales se presentan en la Tabla 3.25.

Tabla 3.25. Tiempos de operación propuestos para cada equipo

Equipo	Tiempo de operación [min]
TK-101	40
B-102	30
TK-103	60
B-104	30
TK-105	50
B-106	30
FP-107	30

3.4.3 ANÁLISIS DE LOS COSTOS DEL TRATAMIENTO DE EFLUENTES CON SURFACTANTES

Como se mencionó en el acápite 2.4, el análisis de costos se realizó con base en el diseño de la planta piloto. Para ello, se calcularon los costos de implementación de la planta con base en la selección de los equipos. La descripción de estos costos se presenta en la Tabla 3.26.

Tabla 3.26. Costos de los equipos necesarios para la implementación de una planta de tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes

Equipo	Costo unitario [USD]
Tanque agitado para acondicionamiento y disolución del hierro	3 300,00
Bomba centrífuga	58,70
Tanque agitado para adición de EDTA y acondicionamiento del complejo	3 300,00
Bomba centrífuga	58,70
Tanque agitado para el proceso Fenton	8 500,00
Bomba centrífuga	130,00
Filtro-prensa	4 200,00
TOTAL	19 547,00

Como se mencionó en el acápite 3.4.1, se consideró que la planta piloto será una operación adicional a una planta de tratamiento de aguas residuales existente, por lo que no se plantearon costos de terreno ni construcción civil.

Se establecieron los costos de mantenimiento de los equipos, para lo cual se definió un valor de 10 % del costo de implementación para este rubro.

El único servicio que se consideró necesario para la operación de la planta piloto fue el suministro de energía eléctrica. El consumo de cada equipo se encuentra detallado en la Tabla 3.17, mientras que el tiempo de operación de cada equipo se encuentra en la Tabla 3.19. Con base en estos resultados, se calculó el costo del consumo de energía eléctrica y se presenta en la Tabla 3.27.

Tabla 3.27. Costo de consumo de energía eléctrica para la operación de la planta piloto

Cantidad diaria [kW]	Costo [USD/kWh] ^a	Costo diario [USD]	Costo mensual [USD]	Costo anual [USD]
76,42	0,12	9,17	275,11	3 301,34

^a(Empresa Eléctrica Quito S.A, 2015, p. 1)

En cuanto a los reactivos necesarios para la operación de la planta, se utilizó como base el requerimiento establecido en la Tabla 3.16. El costo de cada reactivo se detalla en la Tabla 3.28.

Tabla 3.28. Costo de los reactivos necesarios para la operación de la planta piloto para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes

Reactivo	Costo [USD/25 kg]	Cantidad [kg/año]	Costo [USD/año]
Ácido sulfúrico (1 M)	0,68	4 406,40	119,85
Hidróxido de sodio (1 M)	1,08	478,80	19,15
Policloruro de aluminio	0,56	10,80	0,25
Sulfato de hierro heptahidratado	0,53	19 677,6	417,17
Peróxido de hidrógeno (30 %)	0,93	39 999,60	1 487,99
EDTA	37,00	89 328,6	132 206,00
TOTAL			134 251,00

Para este proyecto, se consideró un tiempo de proyección de 10 años, con lo cual se calculó el costo de tratamiento por metro cúbico de efluente tratado en función de los valores presentados en las Tablas 3.26, 3.27 y 3.28, y se presenta en la Tabla 3.29.

Tabla 3.29. Costos de implementación y operación de una planta piloto para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes para una proyección de 10 años

Detalle	Valor
Costo de los equipos [USD]	19 547,00
Costo de mantenimiento de los equipos [USD]	1 954,70
Costo de consumo de energía eléctrica [USD]	33 013,40
Costo de reactivos [USD]	1 342 507,28
Costo total [USD]	1 397 022,38
Volumen del efluente tratado en 10 años [m ³]	108 000,00
Costo por metro cúbico [USD/m³]	12,94

El costo de tratamiento por metro cúbico de efluente tratado es elevado en comparación con otros procesos tradicionales, incluso a pesar de que el efluente cumpliría con la normativa legal estipulada en la norma TULSMA. Al analizar la causa del alto costo, en la Tabla 3.29, el rubro más alto corresponde al reactivo EDTA necesario para la formación del complejo. Por este motivo, se buscó una alternativa al alto costo que generaría la producción del complejo “in-situ”, y se encontró que existiría la posibilidad de adquirir el complejo formado a un costo asequible de 3,13 USD en una presentación de 25 kg.

El uso de complejo adquirido, permitiría reducir los costos de los reactivos complementarios para la formación del complejo (sulfato de hierro heptahidratado, hidróxido de sodio, ácido sulfúrico), los costos de implementación de la planta piloto de tratamiento y de consumo de energía eléctrica. Con estas consideraciones, se realizó un nuevo cálculo del costo de tratamiento por m³. El resumen de los resultados obtenidos se puede observar en la Tabla 3.30.

Tabla 3.30. Costos de implementación y operación de una planta piloto para el tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes con la adquisición del complejo para una proyección de 10 años

Detalle	Valor
Costo de los equipos [USD]	12 830,00
Costo de mantenimiento de los equipos [USD]	1 283,00
Costo de consumo de energía eléctrica [USD]	27 972,00
Costo de reactivos [USD]	103 675,00
Costo total [USD]	145 760,00
Volumen del efluente tratado en 10 años [m ³]	108 000,00
Costo por metro cúbico [USD/m³]	1,35

El costo de tratamiento cuando se emplea un complejo adquirido permite que el proceso sea competitivo con otros procesos de degradación, no solo en términos de eficiencia, sino también económicos. Esto haría factible la implementación de procesos de oxidación avanzada en plantas de tratamiento de aguas residuales en Ecuador.

Además, es necesario considerar que este estudio fue efectuado con base en la concentración de surfactantes determinada en un efluente industrial, que contenía entre 1 000 y 1 500 ppm de surfactante (Paphane y Ramírez, 2013, p. 4). Sin embargo, a pesar de que no se tienen datos de la concentración de surfactantes en otro tipo de efluentes, como es el caso de los efluentes hospitalarios, se esperaría que su concentración sea menor, y por ende existiría una reducción del consumo de reactivos para realizar el tratamiento y de los costos del proceso.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

1. Se estableció que las mejores condiciones para la remoción de LSS, a partir de una concentración inicial de 1 500 ppm, a través de un proceso Fenton tradicional fueron una concentración de peróxido de hidrógeno de 1 000 ppm y una relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el sulfato ferroso de 1:1, con lo cual se logró alcanzar una concentración final de LSS de 4,56 ppm en un tiempo de 80 min.
2. Se determinó que el factor experimental que presentó mayor influencia en el tratamiento Fenton tradicional fue la concentración inicial de surfactante.
3. Las mejores condiciones para la remoción de LSS con una concentración de 1 500 ppm, a través de un proceso Fenton modificado con EDTA fueron el uso de complejo EDTA-Fe²⁺, con una concentración 0,03 mol L⁻¹ y una relación molar entre el agente quelante y el hierro de 1:1, con lo cual se logró alcanzar una concentración final de LSS de 0,46 ppm, que se encuentra por debajo del límite máximo permisible estipulado en el TULSMA, en un tiempo de 40 min.
4. Se determinó que el factor experimental que presentó mayor influencia en el tratamiento Fenton modificado con EDTA fue el tipo de complejo.
5. El uso de las mejores condiciones definidas para un proceso Fenton modificado, permitió alcanzar concentraciones finales de 2,62; 1,30 y 0,60 ppm para la remoción de LAS, SS y una mezcla de los tres surfactantes, respectivamente, en un tiempo de 40 min.

6. El proceso de degradación de LSS en un tratamiento Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ está regido por una catálisis homogénea y dicho complejo exhibe un comportamiento catalítico en el rango de estudio
7. El costo de tratamiento de un efluente contaminado con surfactantes mediante un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ en una planta piloto de 30 m³ por día sería de 12,94 USD/m³ de efluente tratado, si se prepara el complejo en la misma planta, pero si se adquiere el complejo preparado, el costo se reduciría a 1,35 USD/m³.

4.2 RECOMENDACIONES

1. Evaluar la toxicidad de un efluente tratado con un proceso Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺.
2. Estudiar la influencia de la relación molar entre el complejo EDTA-Fe²⁺ y el peróxido de hidrógeno en la degradación de compuestos surfactantes
3. Estudiar la influencia de radiación ultravioleta en un proceso Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ en la degradación de compuestos surfactantes.
4. Estudiar la posibilidad de realizar un tratamiento Fenton modificado con otro agente quelante y otro metal.
5. Estudiar el tratamiento de un efluente textil real, para establecer si el tratamiento propuesto constituye una alternativa para la degradación de colorantes y surfactantes en un mismo medio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Albano, G. y Miller, W. (2001). Ferric Ethylenediaminetetraacetic Acid (FeEDTA) Photodegradation in Commercially Produced Soluble Fertilizers. *HortTechnology*, 11(2), 265-267. Recuperado de: <http://goo.gl/qZxJhF> (Febrero, 2016).
2. Almeida, A., Martins, T., Palácios, S., Andrade, J., Michelim, H. y Correa, R. (2013, octubre). Tratamiento de Efluente de Indústria Têxtil Utilizando Reações de Fenton Modificadas adicionando Ácido Glucônico. Ponencia presentada en VII Congress of Environmental Application of Advanced Oxidation Technologies (VII EPOA) and I Iberoamerican Congress of Advanced Oxidation Technologies (I CIPOA), Recife, Brasil. Recuperado de <https://www.ufpe.br/7epoa1cipoa/index> (Noviembre, 2014).
3. Álvarez, L., Cervantes, F. y Gortares, P. (2013). Avances en la aplicación de mediadores Redox durante la (Bio) transformación de contaminantes recalcitrantes. *Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería A.C.*, 17(3), 43-65. Recuperado de: <http://goo.gl/NenWBH> (Octubre, 2015).
4. Amat, A., Arques, A., Miranda, M. y Seguí, S. (2004). Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant. *Solar Energy*, 77(4), 559-566. doi: 10.1016/j.solener.2004.03.028.
5. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) y Water Pollution Control Federation (WPCF). (2009). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (21era. ed). Washington D.C., Estados Unidos de América: AWWA.
6. Anton, R. (2005). Tensión superficial. *Universidad de Los Andes*. Recuperado de: <http://goo.gl/uGeZOE> (Octubre, 2015).

7. Balanosky, E., Herrera, F., López, A. y Kiwi, J. (2000). Oxidative Degradation of Textile Wastewater. Modeling Reactor Performance. *Water Resolutions*, 34(2), 528-596. doi: 10.1016/S0043-1354(99)00150-5.
8. Barbusinski, K. (2005). The modified Fenton process for decolorization of dye wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(3), 281-285. Recuperado de: <http://goo.gl/Xkow66> (Octubre, 2015).
9. Barbusinski, K. (2009a). Fenton reaction - Controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry and Engineering S.*, 16(3), 347-358. Recuperado de: <http://goo.gl/BM6SWU> (Octubre, 2015).
10. Barbusinski, K. (2009b). The full-scale treatment plant for decolourisation of dye wastewater. *Architecture Civil Engineering Environment*, 2(2), 89-94. Recuperado de: <http://goo.gl/b274ob> (Enero, 2016).
11. Bhaduri, S. y Mukesh, D. (2000). *Homogeneous Catalysis. Mechanisms and Industrial Applications* (1era. ed.). New York, Estados Unidos de América: Wiley Interscience. Recuperado de: <http://goo.gl/q6tP62>. (Febrero, 2016).
12. Chemical Abstract Service (CAS). (2015). CAS Registry and CAS Registry Number. *Chemical Abstract Service*. Recuperado de: <https://goo.gl/NNHCZV> (Octubre, 2015).
13. Chen, H., Ku, Y., Lin, S. y Chang, C. (2007). Effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) on bubble characteristics and ozone transfer in a bubble column. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, 30(1), 155-161. doi: 10.1080/02533839.2007.9671239.
14. Chevallier, E., Durand, Jolibois, R., Meunier, N., Carlier, P. y Monod, A. (2004). "Fenton-like" reactions of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide

- with Fe²⁺ in liquid aerosols under tropospheric conditions. *Atmospheric Environment*, 38(6), 921-933. doi: 10.1016/j.atmosenv.2003.10.027
15. Chitra, S., Paramasivan, K., Shanmugamani, A., Rao, S. y Biplob, P. (2014). Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Surfactant Wastes. *Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research*. 1(3), 163-173. Recuperado de: <http://goo.gl/nrsQmO> (Noviembre, 2015).
 16. Cserhádi, T., Forgács, E. y Oros, G. (2002). Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *Environmental International*, 28(5), 337-348. doi: 10.1016/S0160-4120(02)00032-6.
 17. Eastoe, J. y Dalton, J. (2000). Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85(2-3), 103-144. doi: 10.1016/S0001-8686(99)00017-2.
 18. Empresa Eléctrica Quito S.A. (2015). Empresa Eléctrica Quito - Pliego Empresa Tarifario Vigente - Periodo de consumo 1 al 31 de diciembre de 2015. Recuperado de: <http://goo.gl/lklnqb> (Diciembre, 2015)
 19. Engelmann, D., Bobier, R., Hiatt, T. y Cheng, I. (2003). Viability of the Fenton reaction characteristics of the EDTA, DTPA and citrate complexes of iron. *Bimetals*, 16(1), 519-527. doi: 10.1023/A:1023480617038.
 20. Fernández, A., Salager, J. y Scorza, C. (2004). Surfactantes no iónicos. *Universidad de los Andes*. Recuperado de: <http://goo.gl/ditlgW> (Octubre, 2015).
 21. Gil, J., Soto, A., Usma, J. y Guitiérrez, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52-73. Recuperado de: <http://goo.gl/k6QSYE> (Septiembre, 2015).

22. Gogate, P. y Pandit, A. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), 501-551. doi: 10.1016/S1093-0191(03)00032-7.
23. Gozzo, F. (2001). Radical and non-radical chemistry of the Fenton-like systems in the presence of organic substrates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 171(1-2), 1-22. doi: 10.1016/S1381-1169(01)00099-1.
24. Hargreaves, T. (2003). Surfactants: the ubiquitous amphiphiles. *Chemistry World*, 22(1). Recuperado de: <http://goo.gl/PZ7C67> (Octubre, 2015).
25. Hug, S. y Leupin, O. (2003). Iron-Catalyzed Oxidation of Arsenic (III) by Oxygen and by Hydrogen Peroxide: pH-Dependent Formation of Oxidants in the Fenton Reaction. *Environmental Science and Technology*, 37(12), 2734-2742. doi: 10.1021/es026208x.
26. Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC). (2012). Anuario de Estadísticas Hospitalarias Camas y Egresos. Recuperado de <http://goo.gl/EbtlyF> (Marzo, 2015).
27. Jalali-Heravi, M., y Konouz, E. (2000). Prediction of Critical Micelle Concentration of Some Anionic Surfactants Using Multiple Regression Techniques: A Quantitative Structure – Activity Relationship Study. *Journal of Surfactants and Detergents*, 3(1), 47-52. doi: 10.1007/s11743-000-0112-5.
28. Jiang, C., Pang, S., Ouyang, F., Ma, J. y Jiang, J. (2010). A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 813-817. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.125.

29. Kang, Y. y Hwang, K. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34(10), 2 786-2 790. doi: 10.1016/S0043-1354(99)00388-7.
30. Kitis, M., Adams, C. y Daigger, G. (1999). The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. *Water Research*, 33(11), 2 561-2 568. doi: 10.1016/S0043-1354(98)00476-X.
31. Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A. y Fernández-Alba, A. (2013). Photo-Fenton modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Research*, 47(2), 833-840. doi: 10.1016/j.watres.2012.11.008.
32. Krajewski, L. y Ritzman, L. (1999). *Administración de Operaciones. Estrategia y Análisis* (1era. ed.). Ciudad de México, México: Prentice Hall. Recuperado de: <https://goo.gl/8IGc1k> (Noviembre, 2015).
33. Kremer, M. (1999). Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(1), 3 595-3 605. doi: 10.1039/A903915E.
34. Kremer, M. (2003). The Fenton Reaction. Dependence of the Rate on pH. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(11), 1 734-1 741. doi: 10.1021/jp020654p.
35. Levitsky, S., Grinis, L., Haddad, J. y Levitsky, M. (2005). Water oxygenation in an experimental aerator with different air / water interaction patterns. *Journal of Science and Engineering B*, 2(1-2), 242-253. Recuperado de: <http://goo.gl/O8vr85> (Marzo, 2015).
36. Lin, S., Lin, C. y Leu, H. (1999). Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by fenton oxidation. *Water Research*, 33(7), 1 735-1 741. doi: 10.1016/S0043-1354(98)00403-5.

37. Lipczynska-Kochany, E., Sprah, G. y Harms, S. (1995). Influence of some groundwater and surfacewaters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. *Chemosphere*, 30(1), 9-20. doi: 10.1016/0045-6535(94)00371-Z.
38. Luzzato, H., Cohen, E., Stockheim, C., Weighardt, E. y Meyerstein, D. (1995). Reactions of low-valent transition-metal complexes with hydrogen peroxide- Are they Fenton-like or not. 4. The case of Fe (II) L, L = EDTA, HEDTA and TCMA. *Free Radical Research*, 23(2), 453-463. doi: 10.1021/ja00221a031.
39. Ministerio del Ambiente. (2015). Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA). *Norma de calidad ambiental y descarga de efluentes al recurso agua*. Recuperado de: <http://goo.gl/A1apHa> (Marzo, 2015).
40. Mwebi, N. (2005). *Fenton & Fenton-like reactions: The nature of oxidizing intermediates involved*. (Disertación Doctoral). Recuperado del repositorio digital de la Universidad de Maryland. Maryland, USA (Handle 1903/2935).
41. Naldoni, A., Schiboula, A., Bianchi, C. y Bremmer, D. (2010). Mineralization of Surfactants Using Ultrasound and the Advanced Fenton Process. *Water, Air and Soil Pollution*, 251(1-4), 487-495. doi: 10.1007/s11270-010-0493-y.
42. National Center for Biotechnology Information (NCBI). (2015). *PubChem Compound Database*. Recuperado de: <http://goo.gl/ESbEB7> (Octubre, 2015).
43. Neyens, E., Baeyens, J., Weemaes, M. y De Heyder. B. (2002). Advanced Biosolids Treatment Using H₂O₂-Oxidation. *Environmental Engineering Science*. 19(1), 27-35. doi:10.1089/ 109287502753590214.

44. Neyens, E. y Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3), 33-50. doi: 10.1016/S0304-3894(02)00282-0.
45. Okano, T., Tamura, T., Nakano, T., Ueda, S., Lee, S. y Sugihara, G. (2000). Effects of Side Chain Length and Degree of Counterion Binding on Micellization of Sodium Salts of α -Myristic Acid Alkyl Esters in Water: A Thermodynamic Study. *Langmuir*, 16(8), 3 777-3 783. doi: 10.1021/la991585h.
46. Oller, I., Malato, S. y Sánchez-Pérez, J. (2010). Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for wastewater decontamination: A review. *Science of the Total Environment*, 409(1), 4 141-4 166. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.
47. Oviedo, C. y Rodríguez, J. (2003). EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny. *Química Nova*, 26(6), 901-905. Recuperado de: <http://goo.gl/WWO4Yt>. (Noviembre, 2015).
48. Páez, M. (2013). *Manual para el estudiante de diseño de plantas industriales* (1 ed.). Quito, Ecuador: EPN.
49. Paphane, B. y Ramírez, L. (2013). Chemical Pre-Treatment of Anionic Surfactants Contaminated Waste Water at Enaspol A.S. using H₂O₂/UV Light Waste Water Pre-Treatment Method. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 3(4), 3-6. doi: 10.4172/2161-0525.1000181.
50. Pérez, M., Torrades, F., Doménech, X. y Peral, J. (2002). Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, 36(11), 2 703-2 710. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00506-1.
51. Pignatello, J., Oliveros, E. y 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. doi: 10.1080/10643380500326564.

52. Pogozelski, W., McNeese T. y Tullis, T. (1995). What species is responsible for strand scission in the reaction of $[\text{Fe-EDTA}]^{2-}$ and H_2O_2 with DNA. *Journal of the American Chemical Society*, 117(2), 6428-6433. doi: 10.1021/ja00129a002
53. Prousek, J. (1995). Fenton reaction after a century. *Chemické Listy*, 89(1), 11-21. Recuperado de: <https://goo.gl/MAsBb4>. (Noviembre, 2015).
54. Ramírez, P. (2009). Reserve Pit Management: Risks to Migratory Birds [Version PDF Reader]. Recuperado de: <http://goo.gl/JWJ8Dp> (Agosto, 2015).
55. Rezaee, A., Ansari, M., Khavanin, A., Sabzali, A., y Aryan, M. (2005). Hospital wastewater treatment using an integrated anaerobic aerobic fixed film bioreactor. *American Journal of Environmental Sciences*, 4(1), 259-263. doi: 10.3844/ajessp.2005.259.263.
56. Rizzatti, I., Zanette, D. y Mello, L. (2009). Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química. *Química Nova*, 32(2), 518-521. doi: 10.1590/S0100-40422009000200041.
57. Romanelli, M., Silva, G. y Borrelly, S. (2006). Redução da Toxicidade do Surfactante LAS tratado com o Feixe de Elétrons. *Journal Brazil Social Ecotoxicologico*, 1(2), 103-107. doi: 10.5132/jbse.2006.02.002.
58. Romero, M. (2010). Proceso de eutrofización de afluentes y su prevención por medio de tratamiento de efluentes. *Ingeniería Primero*, 17(1), 64-74. Recuperado de: <http://goo.gl/100S4s> (Octubre, 2015).

59. Rush, J y Koppenol, W. H. (1986). Oxidizing intermediates in the reaction of ferrous EDTA with hydrogen peroxide. Reactions with organic molecules and ferrocycochrome. *Journal of Biological Chemistry*, 261(15), 6 730–6 733. Recuperado de: <http://goo.gl/wldaQf> (Octubre, 2015).
60. Salager, J. (1992). El mundo de los surfactantes. *Universidad de los Andes*. Recuperado de: <http://goo.gl/vseNZ1> (Marzo, 2015).
61. Salager, J. (1998). Adsorción y mojabilidad. *Universidad de los Andes*. Recuperado de: <http://goo.gl/8Gcpq5> (Junio, 2015).
62. Salager, J. (2002). Surfactantes: Tipos y usos. *Universidad de los Andes*. Recuperado de: <http://goo.gl/glyAOf> (Marzo, 2015).
63. Salager, J. y Fernández, A. (2004). Surfactantes: Generalidades y materias primas. *Universidad de los Andes*. Recuperado de: <http://goo.gl/45sJUh> (Octubre, 2015).
64. Sanz, J., Lombraña, J., De Luis, A. y Varona, F. (2003). UV/H₂O₂ chemical oxidation for high loaded effluents: A degradation kinetic study of las surfactant wastewaters. *Environmental Technology*, 24(7), 903-911. doi: 10.1080/09593330309385627.
65. Schilling, K. y Zessner, M. (2011). Foam in the aquatic environment. *Water Research*, 45(15), 4 355-4 366. doi: 10.1016/j.watres.2011.06.004.
66. Scott, M. y Jones, M. (2000). The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1 508(1-2), 235 - 251. doi: 10.1016/S0304-4157(00)00013-7.
67. Spiegel, M. y Stephens, L. (2005). *Estadística* (1 ed.). México D.F., México: McGraw-Hill Companies, Inc

68. Talens-Alesson, F. (1999). Behavior of anionic surfactant micelles in the presence of Al^{3+} and Ca^{2+} . *Journal of Dispersion Science and Technology*, 20(7), 1 861-1 871. doi: 10.1080/01932699908943895.
69. Tang, W. y Tassos, S. (1997). Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Research*, 31(5), 1 117-1 125. doi: 10.1016/S0043-1354(96)00348-X.
70. Vásquez, G., Antorrena, G. y Navaza, J. (2000). Influence of surfactant concentration and chain length on the absorption of CO_2 by aqueous surfactant solutions in the presence and absence of induced Marangoni effect. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(4), 1 088-1 094. doi: 10.1021/ie990644j.
71. Welch, K., Davis, T. y Aust, S. (2002). Iron Autoxidation and Free Radical Generation: Effects of Buffers, Ligands, and Chelators. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 397(2), 360-369. doi: 10.1006/abbi.2001.2694.
72. Yamazaki, I. y Piette, L. (1991). EPR spin trapping study on the oxidation species formed in the reaction of ferrous iron with H_2O_2 . *Journal of the American Chemical Society* 113(1), 7 588-7 593. doi: 10.1021/ja00020a021.
73. Ying, G. (2006). Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International*, 32(3), 417-431. doi: 10.1016/j.envint.2005.07.004.

ANEXOS

ANEXO I

MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE SURFACTANTES EMPLEADOS EN EL ESTUDIO

1. MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO

El método espectrofotométrico empleado fue una modificación del método estándar 5540, que corresponde al análisis de sustancias activas al azul de metileno, o surfactantes aniónicos (APHA, AWWA y WPCF, 2009, pp. 563-573). Los reactivos requeridos para el análisis se encuentran detallados en el acápite 2.1.1.

El procedimiento se realizó de la siguiente forma:

1. Se colocaron 100 mL de la muestra en un embudo de separación.
2. Se añadieron 25 mL de azul de metileno y 15 mL de cloroformo. Se agitó el embudo durante 30 s. Se permitió que las fases se separen y se trasladó la fase orgánica a un segundo embudo de separación.
3. Se añadieron 15 mL de cloroformo adicionales al primer embudo de separación. Se agitó el embudo durante 30 s. Se permitió que las fases se separen y se trasladó la fase orgánica al segundo embudo de separación.
4. Se añadieron 25 mL de solución de lavado de fosfatos al segundo embudo de precipitación. Se agitó el embudo por 30 s y se trasladó la fase orgánica a una celda del espectrofotómetro HACH, con algodón en la punta del embudo.
5. Se midió la absorbancia a 652 nm, frente a un blanco de cloroformo.

A partir de una solución madre de lauril sulfato de sodio de 10 mg L⁻¹, se elaboró la curva de calibración, la cual se puede observar en la Figura AI.1

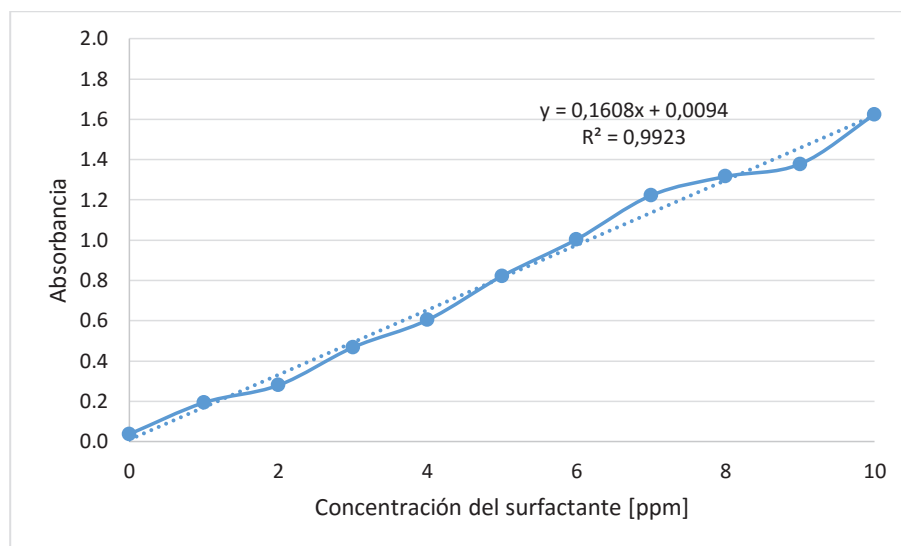


Figura AI.1. Curva de calibración de LSS en el método espectrofotométrico UV-VIS a 652 nm

2. MÉTODO CONDUCTIMÉTRICO

El método conductimétrico de determinación de surfactantes empleado en este estudio fue desarrollado con ese fin.

El procedimiento se realizó de la siguiente forma:

1. La muestra extraída del proceso Fenton fue acondicionada a través de la regulación de pH y precipitación de hierro o de complejo.
2. Se filtró la muestra con un papel de 2 μm de porosidad.
3. Se recogió la fase filtrada en un vaso de precipitación y se midió su conductividad eléctrica, con precaución para evitar la formación de burbujas entre los contactos del conductímetro.
4. Se tomó la muestra necesaria para la dilución y análisis por el método espectrofotométrico.

A partir de una solución madre de lauril sulfato de sodio de 1 000 mg L^{-1} , se elaboró la curva de calibración, la cual se puede observar en la Figura AI.2.

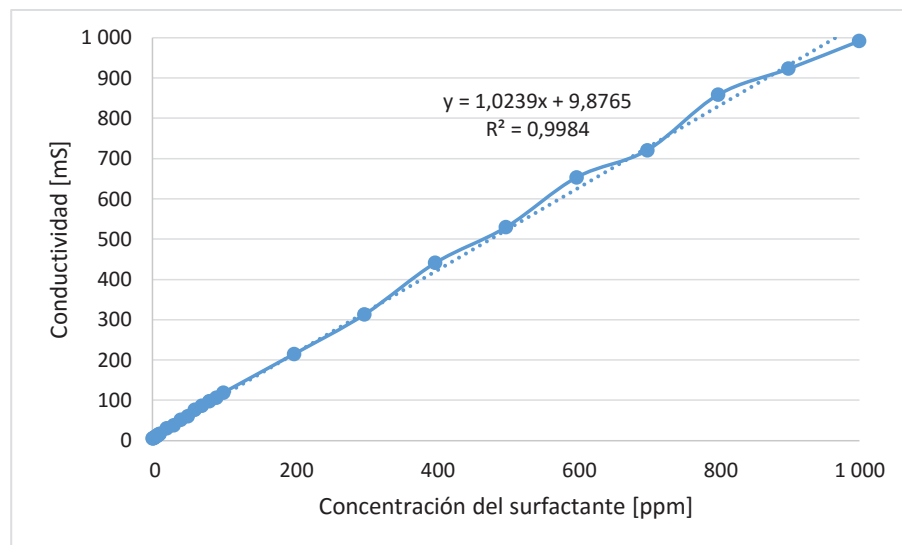


Figura AI.2. Curva de calibración de LSS en el método conductimétrico desarrollado

ANEXO II

RESULTADOS OBTENIDOS POR ESPECTROFOTOMETRÍA Y CONDUCTIMETRÍA PARA TODOS LOS EXPERIMENTOS REALIZADOS

Tabla AII.1. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 1\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1$

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]			Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetria [ppm]			Promedio [ppm]
	1 000,00	372,66	214,96			1 000,26	372,63	117,23	
0	1 000,00	369,51	120,56	1 000,00	0	1 000,26	996,35	999,28	998,63
5	372,66	120,56	43,18	397,62	5	372,63	369,21	353,00	364,95
10	214,96	43,18	5,87	149,72	10	117,23	120,45	113,52	117,06
20	43,06	7,84	2,06	45,52	20	42,94	43,03	50,22	45,39
40	7,84	2,06	1,81	7,72	40	6,48	8,50	7,39	7,46
80	2,06	1,81		2,02	80	1,37	2,63	2,55	2,18

Tabla AII.2. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 1\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 2:1$

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]			Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]			Promedio [ppm]
	1 000,00	1 000,00	1 000,00			998,31	1 001,24	996,35	
0	1 000,00	1 000,00	1 000,00	1 000,00	0	998,31	1 001,24	996,35	998,63
5	392,17	342,45	355,98	363,53	5	400,76	329,85	359,74	363,45
10	310,67	254,34	253,71	272,91	10	298,31	252,99	267,15	272,81
20	163,51	173,27	162,41	166,40	20	176,81	156,10	156,09	163,00
40	22,44	15,04	11,23	16,24	40	19,25	16,55	16,24	17,35
80	3,36	2,66	2,28	2,76	80	3,00	2,55	3,16	2,90

Tabla AII.3. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 2\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1$

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]			Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]			Promedio [ppm]
	1 000,00	1 000,00	1 000,00			999,28	1 006,12	995,38	
0	1 000,00	1 000,00	1 000,00	1 000,00	0	999,28	1 006,12	995,38	1 000,26
5	245,22	328,60	341,82	305,21	5	336,69	276,82	302,02	305,18
10	96,65	128,27	116,94	113,96	10	124,94	105,21	111,37	113,84
20	32,80	46,74	31,13	36,89	20	40,48	34,90	34,90	36,76
40	4,69	6,60	6,53	5,94	40	6,89	5,34	5,19	5,81
80	0,98	1,09	0,93	1,00	80	1,16	1,11	0,78	1,02

Tabla AII.4. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 000$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 2\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 2:1$

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]		Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]		Promedio [ppm]
0	1 000,00	1 000,00	1 000,00	0	994,40	997,33	1 005,14
5	323,51	338,67	345,35	5	340,79	280,24	305,73
10	234,52	254,97	232,42	10	252,60	214,12	226,13
20	126,45	109,40	108,56	20	119,57	105,21	105,21
40	8,21	6,17	7,10	40	8,30	6,63	6,45
80	2,71	2,05	2,37	80	3,00	2,28	1,92

Tabla AII.5. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 1\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1$

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]		Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]		Promedio [ppm]
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00	0	1 502,40	1 475,05	1 508,26
5	400,98	389,02	389,96	5	432,11	355,83	387,98
10	215,59	155,81	169,65	10	186,08	157,37	166,35
20	120,85	105,87	114,91	20	18,04	14,97	14,97
40	15,61	15,26	17,14	40	19,02	16,34	16,07
80	4,71	5,29	4,56	80	5,41	4,55	4,13

Tabla AII.6 Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 1\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 2:1$

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]		Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]		Promedio [ppm]
	1 500,00	1 500,00			1 500,45	1 482,87	
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00	0	1 500,45	1 482,87	1 504,36
5	549,18	572,78	569,64	5	627,94	517,77	564,16
10	439,36	432,44	419,65	10	459,85	390,90	412,48
20	225,82	295,52	264,05	20	290,20	256,80	267,93
40	90,58	53,95	74,66	40	79,36	71,04	70,21
80	6,58	9,37	8,57	80	10,45	9,30	8,73

Tabla AII.7. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 2\ 000$ ppm y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1$

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]		Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]		Promedio [ppm]
	1 500,00	1 500,00			1 492,05	1 509,04	
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00	0	1 492,05	1 509,04	1 469,78
5	341,50	304,06	314,44	5	347,43	285,71	311,69
10	136,66	124,70	125,12	10	137,15	115,66	122,40
20	78,40	76,20	77,77	20	84,87	74,37	74,37
40	18,99	17,15	20,60	40	22,50	19,50	19,20
80	2,83	2,47	2,41	80	3,21	2,47	2,10

Tabla AII.8. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500\ \text{ppm}$ tratado en un método Fenton tradicional con $[H_2O_2] = 2\ 000\ \text{ppm}$ y una relación molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 2:1$

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]		Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]		Promedio [ppm]
	1 500,00	1 500,00			1 473,88	1 517,64	
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00	0	1 473,88	1 517,64	1 486,71
5	526,84	545,41	541,53	5	596,59	491,89	541,49
10	467,37	427,72	447,76	10	489,25	416,00	448,07
20	278,21	298,03	279,15	20	304,56	269,69	281,31
40	70,94	71,07	77,82	40	81,97	73,40	75,98
80	5,42	8,29	6,55	80	7,20	6,23	6,40

Tabla AII.9. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500\ \text{ppm}$ tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA- Fe^{2+} y una relación molar $[EDTA]:[Fe] = 1:1$

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]		Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]		Promedio [ppm]
	1 500,00	1 500,00			1 495,96	1 512,56	
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00	0	1 495,96	1 512,56	1 505,79
2,5	363,85	317,59	317,69	2,5	350,75	288,44	317,97
5	209,35	206,20	194,98	5	214,60	181,69	196,08
10	87,68	95,55	92,30	10	101,70	89,29	93,43
20	13,86	17,77	16,13	20	18,16	15,56	16,34
40	0,28	0,39	0,36	40	0,46	0,36	0,42

Tabla AII.10. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ y una relación molar [EDTA]:[Fe] = 2:1

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]		Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]		Promedio [ppm]
	1 500,00	1 500,00			1 500,25	1 503,38	
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00	0	1 500,25	1 503,38	1 506,89
2,5	396,89	455,73	411,99	2,5	455,75	375,37	409,16
5	305,95	234,52	284,24	5	312,76	265,49	280,24
10	132,68	152,34	139,60	10	153,56	135,49	135,49
20	72,01	59,18	41,74	20	63,10	56,30	55,62
40	8,08	8,10	7,38	40	8,84	7,79	7,26

Tabla AII.11 Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe³⁺ y una relación molar [EDTA]:[Fe] = 1:1

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]		Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]		Promedio [ppm]
	1 500,00	1 500,00			1 487,95	1 509,04	
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00	0	1 487,95	1 509,04	1 494,78
2,5	456,04	496,95	491,81	2,5	544,04	448,42	488,66
5	327,66	331,75	324,09	5	358,28	304,26	321,16
10	136,45	139,76	142,17	10	151,90	133,93	133,93
20	33,56	35,10	30,52	20	33,52	29,48	29,08
40	1,33	1,16	1,06	40	1,05	0,99	0,67

Tabla AII.12. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe³⁺ y una relación molar [EDTA]:[Fe] = 2:1

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]		Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]		Promedio [ppm]
	1 500,00	1 500,00			1 512,95	1 512,75	
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00	0	1 495,17	1 512,95	1 506,96
2,5	608,34	608,97	608,55	2,5	670,82	553,22	608,93
5	429,61	438,11	434,33	5	477,14	405,65	436,93
10	203,48	197,34	208,88	10	226,42	200,25	208,97
20	42,80	32,61	40,76	20	42,40	37,54	39,00
40	9,52	9,10	9,54	40	10,35	9,20	9,40

Tabla AII.13. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado con $[H_2O_2] = 1\ 000$ ppm

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]		Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]		Promedio [ppm]
	1 500,00	1 500,00			1 500,00	1 500,00	
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00	0	1 500,00	1 500,00	1 500,00
10	1 270,51	1 265,26	1 270,51	10	1 270,51	1 265,26	1 270,51
20	1 146,74	1 124,71	1 146,74	20	1 146,74	1 124,71	1 146,74
40	1 068,07	1 048,14	1 068,07	40	1 068,07	1 048,14	1 068,07
80	955,84	978,92	955,84	80	955,84	978,92	955,84
120	870,88	887,67	870,88	120	870,88	887,67	870,88

Tabla AII.14. Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton modificado con complejo $[EDTA-Fe^{2+}] = 0,02$ M

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]		Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]		Promedio [ppm]
	1 500,00	500,00			1 508,65	1 486,77	
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00	0	1 508,65	1 486,77	1 504,75
2,5	548,24	595,12	555,16	2,5	613,58	505,95	551,27
5	416,71	377,06	398,98	5	435,73	370,39	390,80
10	234,47	229,59	223,67	10	239,41	211,77	211,77
20	60,43	57,29	58,13	20	63,80	56,94	56,25
40	4,26	4,14	4,18	40	4,57	3,76	3,35

Tabla AII.15 Variación de la concentración de LSS [ppm] con el tiempo, en un efluente con $[LSS]_0 = 1\ 500$ ppm tratado en un método Fenton modificado con complejo $[EDTA-Fe^{2+}] = 0,04$ M

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]		Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]		Promedio [ppm]
	1 500,00	500,00			1 513,73	1 503,57	
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00	0	1 513,73	1 503,57	1 490,49
2,5	237,98	244,27	235,67	2,5	261,19	214,41	234,14
5	135,71	134,14	134,46	5	150,14	126,70	134,03
10	45,36	46,62	47,09	10	50,45	43,77	43,77
20	3,86	4,05	3,96	20	4,63	3,29	3,16
40	0,01	0,13	0,07	40	0,13	0,11	0,12

Tabla AII.16. Variación de la concentración de LAS [ppm] con el tiempo, en un efluente tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ bajo las mejores condiciones determinadas

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]			Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]			Promedio [ppm]
	1 500,00	1 500,00	1 500,00			1 506,89	1 505,72	1 486,19	
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00	1 500,00	0	1 506,89	1 505,72	1 486,19	1 499,60
2,5	599,84	598,58	601,73	600,05	2,5	662,03	546,00	594,83	600,95
5	428,67	428,04	427,72	428,14	5	465,13	395,49	417,27	425,96
10	197,66	198,44	198,13	198,08	10	215,68	190,58	190,58	198,94
20	45,96	43,06	46,34	45,12	20	48,71	43,26	42,71	44,90
40	2,61	2,74	2,51	2,62	40	3,20	2,46	2,09	2,59

Tabla AII.17. Variación de la concentración de SS [ppm] con el tiempo, en un efluente tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ bajo las mejores condiciones determinadas

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]			Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]			Promedio [ppm]
	1 500,00	1 500,00	1 500,00			1 506,31	1 499,08	1 505,14	
0	1 500,00	1 500,00	1 500,00	1 500,00	0	1 506,31	1 499,08	1 505,14	1 503,51
2,5	511,42	495,06	526,53	511,00	2,5	565,24	465,91	507,71	512,95
5	338,67	337,10	359,13	344,97	5	378,00	321,06	338,84	345,97
10	164,30	158,64	159,42	160,79	10	174,56	154,15	154,15	160,95
20	29,53	28,65	29,35	29,18	20	31,70	27,84	27,45	29,00
40	1,24	1,31	1,34	1,30	40	1,35	1,19	1,24	1,26

Tabla AII.18. Variación de la concentración de surfactante [ppm] con el tiempo, en un efluente de mezcla de los surfactantes en estudio tratado en un método Fenton modificado con complejo EDTA-Fe²⁺ bajo las mejores condiciones determinadas

Tiempo [min]	Concentración absorbancia [ppm]			Promedio [ppm]	Tiempo [min]	Concentración conductimetría [ppm]			Promedio [ppm]
	1 500,00	389,02	249,62			1 500,00	426,64	279,85	
0	1 500,00	378,95	252,45	1 500,00	0	1 487,56	351,24	101,31	1 489,57
2,5	389,02	252,45	96,02	386,71	2,5	426,64	237,36	17,46	386,96
5	249,62	108,29	17,51	258,54	5	279,85	101,31	17,17	255,95
10	109,39	17,95	0,59	104,57	10	115,18	0,47	0,73	105,93
20	19,09	0,57	0,64	18,19	20	20,25	0,54	0,73	18,29
40	0,57	0,59	0,64	0,60	40	0,47	0,54	0,73	0,58

ANEXO III

ANÁLISIS ESTADÍSTICOS REALIZADOS

En las Tablas AIII.1, AIII.2, AIII.3 y AIII.4 se presentan los análisis estadísticos realizados.

Tabla AIII.1. ANOVA para la degradación de LSS por un método Fenton tradicional.

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Medio cuadrado	Relación F	Valor P
A:[LSS]o	64,9446	1	64,9446	85,44	0,0000
BC	9,77927	1	9,77927	12,87	0,0027
C:[H2O2]:[Fe]	45,8714	1	45,8714	60,35	0,0000
AB	4,69935	1	4,69935	6,18	0,0252
AC	11,5926	1	11,5926	15,25	0,0014
B:[H2O2]	0,-.881667	1	0,881667	1,16	0,2985
Bloques	2,06101	2	1,0305	1,36	0,2876
Error total	11,4011	15	0,760076		
Total (corr.)	151,231	23			

R-cuadrado = 92,4611 porcentaje

R-cuadrado (ajustado para d.f.) = 89,8003 porcentaje

Error estándar. = 0,871823

Error absoluto de las medias = 0,534687

Durbin-Watson = 2.67428 (P=0,8579)

Autocorrección del valor residual = -0,357389

Tabla AIII.2. ANOVA para la degradación de LSS por un método Fenton modificado.

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Medio cuadrado	Relación F	Valor P
A:Complejo	4,28407	1	4,28407	28,54	0,0018
B:[EDTA]	191,44	1	191,44	1 275,23	0,0000
AB	0,725208	1	0,725208	4,83	0,0703
bloques	0,0698	2	0,0349	0,23	0,7994
Error total	0,900733	6	0,150122		
Total (corr.)	197,42	11			

R-cuadrado = 99,5437 porcentaje

R-cuadrado (ajustado para d.f.) = 99,3727 porcentaje

Error estándar. = 0,387456
 Error absoluto de las medias = 0,2325
 Durbin-Watson = 2.29537 (P=0,5000)
 Autocorrección del valor residual = -0,329889

Tabla AIII.3. ANOVA para la degradación de LSS con diferentes concentraciones de complejo EDTA-Fe²⁺.

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Medio cuadrado	Relación F	Valor P
Entre grupos	31,5922	2	15,7961	4 027,33	0,0000
Dentro de los grupos	0,0235333	6	0,00392222		
Total (Corr.)	31,6157	8			

Tabla AIII.4. ANOVA para la degradación de LSS, LAS, SS y una mezcla de los tres surfactantes en un tratamiento bajo las mejores condiciones determinadas

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Medio cuadrado	Relación F	Valor P
Entre grupos	9,28683	3	3,09561	571,50	0,0000
Dentro de los grupos	0,0433333	8	0,00541667		
Total (Corr.)	9,33017	11			