

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES AZOICOS
MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE UN PROCESO FOTO-FENTON
ASISTIDO CON FERROXALATO Y UN PROCESO BIOLÓGICO
ANAEROBIO**

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA

JENNY MARÍA ROMERO ROMERO
jenny_maria90@hotmail.com

DIRECTORA: ING. JADY PÉREZ, MSc.
jady.perez@epn.edu.ec

Quito, junio 2016

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

DECLARACIÓN

Yo, Jenny María Romero Romero, 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.

Jenny María Romero Romero

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por la Srta. Jenny María Romero Romero, bajo mi supervisión.

Ing. Jady Pérez MSc.
DIRECTOR DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto PII-EPN-DCN-005-2015: “Estudio de la degradación de los colorantes azoicos AZUL DRIMAREN HF-RL, AMARILLO DRIMAREN CL-2R, ROJO DIRECTO 4BS y la carga contaminante de un efluente textil mediante la combinación de un proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato, con un proceso biológico anaerobio y la combinación de un proceso de ozonificación con un proceso biológico aerobio”, que se ejecutó en el Departamento de Ciencias Nucleares.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por la vida y la fortaleza para seguir siempre adelante.

A mi familia y amigos, especialmente a mis padres, por su apoyo incondicional, su preocupación y su amor hacia mí.

A la Dra. Florinella Muñoz, al Departamento de Ciencias Nucleares, y a los profesores que lo conforman, por su aporte a mi desarrollo académico y personal.

A la ingeniera Jady Pérez, por su guía y dedicación para la realización de este proyecto.

DEDICATORIA

A mis padres, a quienes quiero con todo mi corazón

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
RESUMEN	x
INTRODUCCIÓN	xii
1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Contaminantes en los efluentes de la industria textil	1
1.1.1 Proceso de la industrial textil	1
1.1.1.1 Preparación de fibras	1
1.1.1.2 Pretratamiento de tejidos	2
1.1.1.3 Teñido y estampado	2
1.1.1.4 Acabado	3
1.1.2 Colorantes textiles	3
1.1.3 Aplicación de colorantes azoicos en la industria textil ecuatoriana	4
1.1.4 Legislación ambiental ecuatoriana	6
1.1.5 Tratamiento de los efluentes textiles	7
1.2 Procesos foto-Fenton	9
1.2.1 Proceso foto-Fenton	9
1.2.2 Proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato	11
1.2.3 Parámetros que influyen en el proceso	12
1.2.3.1 Efecto del pH	13
1.2.3.2 Efecto de la concentración de Fe^{2+}	13
1.2.3.3 Efecto de la concentración de H_2O_2	14
1.2.3.4 Efecto de la concentración de ácido oxálico	14
1.2.3.5 Efecto de la concentración del colorante	15
1.2.3.6 Efecto de la fuente de luz	15
1.2.4 Cinética de oxidación en el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato en la degradación de colorantes	16
1.3 Tratamiento biológico anaerobio	18
1.3.1 Fundamentos	18
1.3.2 Fases del proceso anaerobio	18
1.3.3 Cinética del proceso anaerobio	20
1.3.3.1 Velocidad de utilización del sustrato	21
1.3.3.2 Velocidad de crecimiento neta	22
1.3.4 Parámetros que influyen en el proceso	23
1.3.4.1 pH	23
1.3.4.2 Nutrientes	23
1.3.4.3 Temperatura	24
1.3.5 Ventajas y desventajas	24
1.3.6 Combinación de un proceso de oxidación avanzada con tratamientos biológicos	25

2	PARTE EXPERIMENTAL	27
2.1	Determinación de las concentraciones de reactivos y nivel de pH para el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato, que logren la mayor degradación de tres tipos de colorantes azoicos	27
2.1.1	Materiales, equipos y reactivos	27
2.1.2	Construcción de curvas de calibración de soluciones sintéticas de colorantes	28
2.1.3	Diseño experimental aplicado al proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato para tratar soluciones sintéticas	29
2.1.3.1	Determinación de concentración de reactivos	29
2.1.3.2	Determinación del nivel de pH	30
2.2	Determinación del tipo de proceso foto-Fenton que logre la mayor reducción de DQO, color real y COT de un efluente textil	30
2.2.1	Materiales, equipos y reactivos	30
2.2.2	Caracterización fisicoquímica del efluente textil	31
2.2.3	Aplicación de procesos foto-Fenton	32
2.3	Evaluación del proceso foto-Fenton seleccionado con un proceso biológico anaerobio para la mayor remoción de la carga contaminante de un efluente textil	33
2.3.1	Materiales, equipos y reactivos	33
2.3.2	Condiciones para la estabilización del reactor biológico anaerobio	35
2.3.3	Evaluación del sistema de tratamiento combinado	35
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1	Determinación de las concentraciones de reactivos y nivel de pH para el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato, que logren la mayor degradación de tres tipos de colorantes azoicos	37
3.1.1	Construcción de curvas de calibración de soluciones sintéticas de colorantes	37
3.1.2	Evaluación de las concentraciones de reactivos en la reducción de color en las soluciones sintéticas	40
3.1.2.1	Colorante Azul Drimaren HF-RL	40
3.1.2.2	Colorante Amarillo Drimaren CL-2R	43
3.1.2.3	Colorante Rojo Directo 4BS	47
3.1.3	Determinación del nivel de pH	50
3.2	Determinación del tipo de proceso foto-Fenton que logre la mayor reducción de DQO, color real y COT de un efluente textil	54
3.2.1	Cartas de control de parámetros fisicoquímicos del efluente textil	54
3.2.2	Caracterización fisicoquímica del efluente textil	56
3.2.3	Aplicación de procesos foto-Fenton	57

3.3	Evaluación del proceso foto-Fenton seleccionado con un proceso biológico anaerobio para la mayor remoción de la carga contaminante de un efluente textil	65
3.3.1	Condiciones para la estabilización del reactor biológico anaerobio	65
3.3.2	Evaluación del sistema combinado	70
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	74
4.1	Conclusiones	74
4.2	Recomendaciones	76
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
	ANEXOS	85

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Límites máximos permisibles para descarga de efluentes a un cauce de agua	7
Tabla 3.1.	Longitud de onda de máxima absorbancia de los colorantes azoicos Azul Drimaren HF-RL, Amarillo Drimaren CL-2R y Rojo Directo 4BS	37
Tabla 3.2.	Constantes cinéticas de pseudo primer orden respecto a la concentración de reactivos, para la degradación del colorante Azul Drimaren HF-RL al aplicar el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato	42
Tabla 3.3.	Análisis de varianza para constante cinética del colorante Azul Drimaren HF-RL	42
Tabla 3.4.	Constantes cinéticas de pseudo primer orden respecto a la concentración de reactivos, para la degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R, al aplicar el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato	45
Tabla 3.5.	Análisis de Varianza para constante cinética del colorante Amarillo Drimaren CL-2R	46
Tabla 3.6.	Constantes cinéticas de pseudo primer orden respecto a la concentración de reactivos, para la degradación del colorante Rojo Directo 4BS al aplicar el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato	49
Tabla 3.7.	Análisis de varianza para constante cinética del colorante Rojo Directo 4BS	49
Tabla 3.8.	Variación de la constante cinética de los colorantes con el pH de operación	53
Tabla 3.9.	Condiciones de operación del proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato	53
Tabla 3.10.	Análisis fisicoquímico de las muestras del efluente de una industria textil	57
Tabla 3.11.	Análisis de varianza para % remoción de DQO	59
Tabla 3.12.	Análisis de varianza para % remoción de color real	61

Tabla 3.13.	Análisis de varianza para % remoción de COT	63
Tabla 3.14.	Resultados del análisis fisicoquímico de las muestras del efluente luego de ser tratado con el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato a los 45 min.	65
Tabla 3.15.	Datos de tiempo de residencia, SSV y DBO ₅ en el reactor biológico anaerobio	67
Tabla 3.16.	Cálculos para la obtención de las constantes cinéticas	68
Tabla 3.17.	Constantes cinéticas del proceso biológico anaerobio	69
Tabla 3.18.	DQO del efluente tratado con diferentes flujos en un reactor biológico anaerobio	70
Tabla 3.19.	Resultados del análisis fisicoquímico de las muestras del efluente luego de ser tratados con el proceso biológico anaerobio con un flujo de alimentación de 10mL/min	72
Tabla 3.20.	Porcentajes de remoción del sistema combinado	73

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1.1. Ejemplos de grupos cromóforos presentes en colorantes orgánicos	4
Figura 1.2. Estructura del colorante Azul Drimaren HF-RL	5
Figura 1.3. Estructura del colorante Amarillo Drimaren CL-2R	5
Figura 1.4. Estructura del colorante Rojo Directo 4BS	5
Figura 1.5. Diferentes especies de Fe^{3+} en función del pH, a una concentración de 0,5 M, una fuerza iónica de 0,1 M y a 25 °C	10
Figura 1.6. Esquema simplificado de las distintas fases de los procesos anaerobios	19
Figura 3.1. Curva de calibración del colorante Azul Drimaren HF-RL	38
Figura 3.2. Curva de calibración del colorante Amarillo Drimaren CL-2R	38
Figura 3.3. Curva de calibración del colorante Rojo Directo 4BS	39
Figura 3.4. Degradación del colorante Azul Drimaren HF-RL al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” con 0,18 mM de sulfato ferroso heptahidratado	40
Figura 3.5. Degradación del colorante Azul Drimaren HF-RL al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” con 0,45 mM de sulfato ferroso heptahidratado	41
Figura 3.6. Degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” con 0,18 mM de sulfato ferroso heptahidratado	44
Figura 3.7. Degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” con 0,45 mM de sulfato ferroso heptahidratado	44
Figura 3.8. Degradación del colorante Rojo Directo 4BS al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” con 0,18 mM de sulfato ferroso heptahidratado	47
Figura 3.9. Degradación del colorante Rojo Directo 4BS al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” con 0,45 mM de sulfato ferroso heptahidratado	48

Figura 3.10. Degradación del colorante Azul Drimaren HF-RL al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” a diferentes valores de pH	51
Figura 3.11. Degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” a diferentes valores de pH	51
Figura 3.12. Degradación del colorante Rojo Directo 4BS al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” a diferentes valores de pH	52
Figura 3.13. Carta de control de DQO del efluente de una industria textil	54
Figura 3.14. Carta de control de color real del efluente de una industria textil	55
Figura 3.15. Carta de control de sólidos totales del efluente de una industria textil	55
Figura 3.16. Comparación del parámetro % remoción de DQO entre los procesos foto-Fenton al ser aplicados a un efluente textil	58
Figura 3.17. Comparación del parámetro color real entre los procesos foto-Fenton al ser aplicados a un efluente textil	60
Figura 3.18. Comparación del parámetro COT entre los procesos foto-Fenton al ser aplicados a un efluente textil	61
Figura 3.19. Relación de biodegradabilidad del efluente textil tratado mediante foto-Fenton asistido con ferrioxalato	64
Figura 3.20. Estabilización del reactor biológico anaerobio	66
Figura 3.21. Gráfico para la obtención de las constantes cinéticas k y K_s durante el tratamiento biológico anaerobio del agua pretratada con el proceso fotocatalítico	68
Figura 3.22. Gráfico para la obtención de las constantes cinéticas Y y k_d durante el tratamiento biológico anaerobio del agua pretratada con el proceso fotocatalítico	69
Figura 3.23. Variación de DQO del efluente con diferentes tiempos de residencia	71
Figura AI.1. Barrido espectrofotométrico del colorante Azul Drimaren HF-RL	86
Figura AI.2. Barrido espectrofotométrico del colorante Amarillo Drimaren CL-2R	86

Figura AI.3. Barrido espectrofotométrico del colorante Rojo Directo 4BS	87
Figura AII.1. Diagrama de Pareto estandarizada para constante cinética en la degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R	88
Figura AII.2. Gráfica de efectos principales para constante cinética en la degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R	89
Figura AII.3. Gráfica de medias para constante cinética en la degradación del colorante Azul Drimaren HF-RL a diferentes valores de pH	89
Figura AII.4. Gráfica de medias para constante cinética en la degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R a diferentes valores de pH	90
Figura AII.5. Gráfica de medias para constante cinética en la degradación del colorante Rojo Directo 4BS a diferentes valores de pH	90
Figura AII. 6. Gráfica de efectos principales para % remoción de DQO del efluente textil	91
Figura AII. 7. Gráfica de efectos principales para % remoción de color real del efluente textil	92
Figura AII. 8. Gráfica de efectos principales para % remoción de COT del efluente textil	92
Figura AII. 9. Gráfica de medias para % Remoción de DQO de un efluente tratado con diferentes flujos de alimentación al tratamiento biológico anaerobio	93

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Barridos espectrofotométricos	86
ANEXO II	
Análisis estadísticos	88
ANEXO III	
Métodos de análisis de aguas	94

RESUMEN

En este proyecto de investigación, se estudió la degradación de tres colorantes azoicos, Azul Drimaren HF-RL, Amarillo Drimaren CL-2R y Rojo Directo 4BS, mediante un proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato. Se analizó el efecto de las concentraciones de tres reactivos: sulfato ferroso heptahidratado, ácido oxálico dihidratado y peróxido de hidrógeno, y luego el efecto del pH de operación sobre la constante cinética de degradación de cada colorante.

Posteriormente, se comparó el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato con un proceso foto-Fenton tradicional al tratar un efluente textil real, con el fin de determinar el proceso que sea más conveniente para la degradación. Se evaluaron los porcentajes de remoción de demanda química de oxígeno (DQO), color real y carbono orgánico total (COT) del efluente. Adicionalmente, se determinó la relación de biodegradabilidad lograda a lo largo del proceso seleccionado.

Complementariamente, se puso en marcha un proceso biológico anaerobio, para tratar el efluente procedente del tratamiento foto-Fenton seleccionado, y se ensayaron flujos de alimentación al reactor, de modo que los parámetros físicoquímicos cumplan con la normativa ambiental vigente.

La degradación de los colorantes siguió una cinética de pseudo-primer orden. Se encontraron efectos significativos de las concentraciones de los reactivos y del nivel de pH de operación sobre la constante cinética de cada uno de los colorantes.

Las concentraciones de los reactivos seleccionados fueron de 0,45 mM de sulfato ferroso heptahidratado, 0,45 mM de ácido oxálico dihidratado y 58 mM de peróxido de hidrógeno. El pH de operación seleccionado fue igual a 4.

En el tratamiento del efluente textil, se encontraron diferencias significativas entre los dos tipos de proceso foto-Fenton estudiados, con respecto a la remoción de DQO, color real y COT; el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato fue el que logró una mayor remoción de contaminantes. Se alcanzaron remociones de 58,56

% de DQO, 80,79 % de color, 22,26 % de COT y una relación de biodegradabilidad de 0,59, luego de 45 min de tratamiento.

En el tratamiento biológico anaerobio, se determinó que un flujo de entrada de 10 mL/min fue el adecuado para lograr una remoción de DQO de 73,39 %. Se logró reducir los parámetros DQO, DBO₅, color real y tensoactivos hasta valores por debajo del límite máximo permisible de descarga a un cuerpo de agua dulce. Sin embargo, el parámetro de sólidos totales presentó un incremento en su valor debido a la generación de masa microbiana. Por lo tanto, la remoción de dichos sólidos requiere de una filtración después del tratamiento biológico.

El sistema combinado, foto-Fenton asistido con ferrioxalato y tratamiento biológico anaerobio, resultó ser adecuado para la remoción de contaminantes de un efluente textil, pues permitió la remoción del 97,10 % de color real, el 58,47 % de COT, el 79,03 % de DBO₅, el 88,97 % de DQO y el 84,14 % de tensoactivos.

INTRODUCCIÓN

La industria textil utiliza grandes cantidades de agua, alrededor de 125 a 170 L/kg de producto, principalmente en los procesos de tinturado y acabado, además de agentes químicos como tensoactivos, sustancias quelantes, reguladores de pH y colorantes orgánicos, de los cuales se asume que del 60 al 70 % son azo-colorantes. Por tanto, las aguas residuales resultantes tienen una gran cantidad de contaminantes, cuyo tratamiento es complicado debido a la poca biodegradabilidad que poseen (Chacón, Leal, Sánchez y Bandala, 2002, p. 1; Riaza, Manzano y Quiroga, 2007, p. 148).

La presencia de estos contaminantes en las aguas residuales produce un aumento en la coloración del medio receptor y disminuye la penetración de radiación solar, consecuentemente afecta la fotosíntesis y el crecimiento de plantas acuáticas, al igual que limita el crecimiento de invertebrados y otras formas de vida acuática (Riaza et al, 2007, p. 148; Kiran, Ali y Ashger, 2013, p. 208).

Dado que los colorantes azoicos son compuestos difícilmente biodegradables por su compleja estructura, los procesos biológicos por sí mismos no permiten su completa eliminación (Melgoza-Aleman y Buitrón, 2005, p. 1). Se han propuesto procesos avanzados de oxidación de las aguas de la industria textil, los cuales implican la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, que son considerados los más poderosos agentes oxidantes en fase acuosa. En muchos de los casos, la aplicación de estas metodologías ha resultado en la exitosa disminución de la concentración de colorantes en los efluentes tratados (Chacón et al., 2002, p. 2; Vedrenne, Vasquez-Medrano, Prato-Garcia, Frontana-Urbe, Hernandez-Esparza y Andrés, 2012, p. 293).

Los procesos de oxidación avanzada se utilizan como un pre-tratamiento, en el cual se da una oxidación parcial de la materia orgánica para aumentar la biodegradabilidad del efluente. De este modo, los efluentes que contienen materiales recalcitrantes pueden ser posteriormente degradados por

microorganismos en una planta de tratamiento biológico (Kiran et al., 2013, p. 208; Tunay, Kabdasli, Arslan-Alaton y Olmez-Hanci, 2010, p. 217).

El proceso Fenton es uno de los sistemas más importantes para generar radicales $\cdot\text{OH}$, mediante la reacción entre sales de hierro y el peróxido de hidrógeno. El proceso foto-Fenton es otro efectivo método para disminuir los contaminantes, debido a que la decoloración puede ser acelerada por la combinación de luz ultravioleta sobre los reactivos que intervienen en el proceso Fenton. Los procesos Fenton y foto-Fenton se ejecutan a valores de pH ácidos (entre 2,8 a 3) lo cual es considerado un inconveniente al tratar con efluentes textiles que tienen un pH entre 6 y 10 (Vedrenne et al., 2012, p. 293; Zheng, Pan y Xian, 2006, p. 458).

Los sistemas de oxidación asistidos con ligandos orgánicos son más rápidos y más eficientes que los sistemas Fenton convencionales y el uso de oxalato ferroso es una de las mejores opciones junto con el uso de citratos y EDTA (Vedrenne et al., 2012, p. 293).

En el sistema foto-Fenton asistido con ferrioxalato, la complejación hierro-oxalato es altamente estable, lo que ocasiona que se amplíe el rango de trabajo en cuanto al pH (próximo a la neutralidad) y el uso de la radiación hacia longitudes dentro de la región visible hasta los 450 nm. Además, aumenta la eficiencia de oxidación del proceso foto-Fenton, ya que el peróxido de hidrógeno absorbe fotones hasta los 320 nm. El proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato puede ser hasta tres veces más rápido que el proceso fotocatalítico (Li, Li, Liu, Li y Liu, 2007, pp. 784-785; Monteagudo, Duran, San Martín y Aguirre, 2010, p., 120; Rao, Senthilkumar, Byrne y Feroz, 2012, pp. 73-74; Zheng et al., 2006, p. 458).

Aunque una fuente económica de radiación es la solar, la variabilidad de las condiciones climáticas no benefician el proceso; así, en días nublados o en la noche la reducción de contaminantes es menor. Por lo tanto, es más recomendable la utilización de una lámpara que emita radiación ultravioleta o visible para tratar efluentes continuos (Tokumura, Znad y Kawase, 2008, pp. 4 665 - 4 666; Zheng et al., 2006, p. 459).

El tratamiento biológico, no puede ser aplicado directamente a los efluentes textiles, por su baja biodegradabilidad ($<0,3$) y toxicidad. Los microorganismos responsables de la degradación de la materia orgánica necesitan que la relación de biodegradabilidad DBO_5/DQO sea mayor a 0,4 para poder desarrollarse correctamente. El tratamiento biológico anaerobio es un proceso económicamente viable porque no requiere de consumo de energía, y tiene una menor formación de lodos, con respecto al tratamiento biológico aerobio (Romero, 2001, p. 198).

El presente trabajo comprende el estudio de la degradación de colorantes azoicos al ser tratados mediante un proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato y el posterior tratamiento de las aguas residuales de una industria textil, mediante la combinación de los procesos foto-Fenton asistido con ferrioxalato y un tratamiento biológico anaerobio. El objeto es disminuir la carga contaminante de la empresa con el fin de que pueda descargar los efluentes de los procesos de tinturado y estampación en cumplimiento de la normativa ambiental vigente localmente.

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 CONTAMINANTES EN LOS EFLUENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL

1.1.1 PROCESO DE LA INDUSTRIAL TEXTIL

La industria textil en Ecuador es una de los sectores productivos más antiguos. Actualmente, la industria textil elabora productos con diversos tipos de fibras como el algodón, poliéster, nylon, lana y seda; y es uno de los más importantes en el país, ya que ocupa el segundo lugar en el sector manufacturero seguido de los alimentos, bebidas y trabajo en generación de empleo directo (Pro Ecuador, 2012, p. 2).

Las empresas dedicadas a la actividad textil en Ecuador están ubicadas en diferentes provincias, siendo Pichincha, Guayas, Azuay, Tungurahua, Imbabura las de mayor producción, seguidas de Chimborazo, Cotopaxi, El Oro y Manabí, con menor actividad (Pro Ecuador, 2012, p. 2).

Las etapas generadoras de descargas contaminantes en el proceso industrial son la preparación de fibras, pretratamiento, teñido, estampado, y acabado (Walters, Santillo y Johnston, 2005, pp. 7-27).

1.1.1.1 Preparación de fibras

Las fibras requieren de una limpieza antes de entrar a la cadena de producción de la tela. Esta limpieza depende del tipo de fibra a utilizar; es así que, la lana puede contener entre 20 al 40 % de impurezas, y para su eliminación se necesita una gran cantidad de agua caliente cargada con detergentes. Mientras que la seda o el algodón son generalmente fibras mucho más limpias que solo requieren un procesamiento en seco (Walters et al., 2005, p. 8).

1.1.1.2 Pretratamiento de tejidos

El pretratamiento se realiza antes del teñido o la estampación. El tejido tiene que estar preparado para aceptar los colorantes y productos químicos. Una serie de tratamientos mecánicos y húmedos preparan la tela mediante la eliminación de materiales extraños, el mejoramiento de la capacidad de absorber los tintes de manera uniforme, blanqueo, entre otros. La naturaleza y número de etapas del pretratamiento depende del tipo de fibra y del resultado final requerido. Las fibras naturales, generalmente contienen más impurezas, por lo tanto, son sometidas a procesos más intensos (Walters et al., 2005, p. 11).

1.1.1.3 Teñido y estampado

El teñido consiste en varias etapas seleccionadas en función de la naturaleza de la fibra y las propiedades de los colorantes y pigmentos para uso en tejidos. Entre las propiedades se pueden mencionar la estructura química, clasificación, disponibilidad comercial, propiedades de fijación compatibles con el material a ser teñido, consideraciones económicas, entre otros (Drumond, Rodrigues, Anastácio, Carvalho, Boldrin y Palma, 2013, p. 154).

El proceso de teñido es la aplicación acuosa de color a los sustratos textiles, usando colorantes orgánicos y sintéticos, frecuentemente a elevadas temperaturas y presiones. Los colorantes y agentes químicos como tensoactivos, ácidos, bases, aceites emulsionantes, agentes suavizantes, se aplican al tejido para obtener un color uniforme. Este proceso incluye la difusión del colorante en la fase líquida seguido por la adsorción sobre la superficie exterior de las fibras, y, finalmente la difusión y la adsorción hacia el interior de las fibras (Drumond et al., 2013, p. 154).

Considerando que con el teñido se obtiene un color uniforme, el estampado permite aplicar una gama de diferentes colores. Se requieren por lo general entre 5 y 10 pastas para un único patrón. El color puede ser suministrado por pigmentos o colorantes (Walters et al., 2005, p. 22).

1.1.1.4 Acabado

En esta etapa, se adicionan a la tela terminada características técnicas especiales o un atractivo estético. Dependiendo de las propiedades deseadas, tales como retraso a la llama, aumento de la resistencia al agua, tratamiento antibacteriano, recubrimientos protectores, etc., se utilizan una amplia gama de productos químicos (Walters et al., 2005, pp. 25-27).

1.1.2 COLORANTES TEXTILES

Hay más de 13 000 compuestos diferentes clasificados como colorantes, de los cuales, aproximadamente 8 000 compuestos son colorantes textiles y dan lugar a unos 40 000 nombres comerciales que se utilizan como colorantes textiles. Los colorantes se clasifican de acuerdo a la aplicación y a la estructura química. En la práctica, la clasificación según la clase de aplicación es más significativa. Consecuentemente, los colorantes son: ácidos, azoicos, dispersos, mordientes, reactivos, directos, catiónicos, colorantes de complejos metálicos, colorantes de azufre, y colorantes de tina. Los colorantes tienen muchas sustancias químicas diferentes, con diferentes aplicaciones, por ejemplo, para aumentar la vida útil, para mejorar la solubilidad en agua o para reducir la formación de polvo. Por lo tanto, los colorantes comerciales tienen otras moléculas además de las que sirven para la tinción misma (Klemola, 2008, pp. 19-20).

Los colorantes se componen de grupos de átomos conocidos como cromóforos, los cuales son responsables del color del tinte (Drumond et al., 2013, p. 151). Estas estructuras frecuentemente contienen grupos azo, nitro, nitroso, antraquinona, ftalocianina, etc. En la Figura 1.1 se presentan ejemplos de grupos cromóforos presentes en colorantes orgánicos.

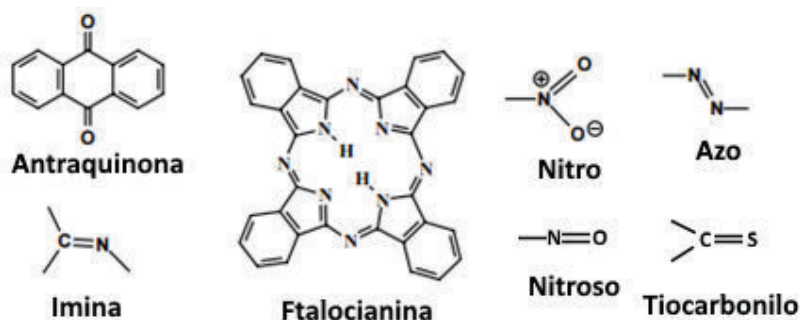


Figura 1.1. Ejemplos de grupos cromóforos presentes en colorantes orgánicos (IARC Monograph Working Group, 2010, p. 57)

Además de los grupos cromóforos, la mayoría de los tintes también contienen grupos auxocromos, que, si bien no son responsables del color, su presencia puede intensificar el color de un colorante, fijar la molécula del colorante e influir en su solubilidad. Algunos de estos grupos auxocromos son: ácido carboxílico, ácido sulfónico, amino, y grupos hidroxilo (Drumond et al., 2013, p. 151).

Los colorantes se pueden adherir a las superficies de los tejidos por adsorción física o retención mecánica, por solución, o formando enlaces covalentes o complejos con sales o metales (Drumond et al., 2013, p. 151).

Los enlaces covalentes se forman entre las moléculas del colorante que contienen grupos electrófilos reactivos y grupos nucleófilos en la fibra, por ejemplo, el enlace entre un átomo de carbono de la molécula de colorante reactivo y un oxígeno, nitrógeno o átomo de azufre de un grupo hidroxilo, amino o tiol presente en la fibra textil. Este tipo de enlace se puede encontrar en el teñido de fibras de algodón (Drumond et al., 2013, p. 156).

1.1.3 APLICACIÓN DE COLORANTES AZOICOS EN LA INDUSTRIA TEXTIL ECUATORIANA

En una industria textil, de la parroquia de Amaguaña en el cantón Quito, se utilizan un sinnúmero de colorantes y aditivos, para la tintura y estampación de tejidos de

algodón y poliéster. Los colorantes azoicos de mayor uso, de acuerdo a la producción son el Azul Drimaren HF-RL, Amarillo Drimaren CL-2R y el Rojo Directo 4BS; cuyas estructuras se pueden apreciar en las Figuras 1.2, 1.3 y 1.4, respectivamente.

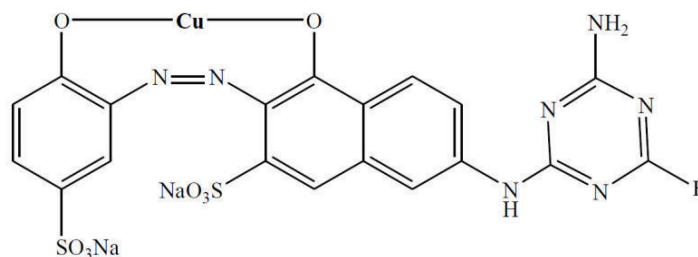


Figura 1.2. Estructura del colorante Azul Drimaren HF-RL
(Jović et al., 2013, p. 171)

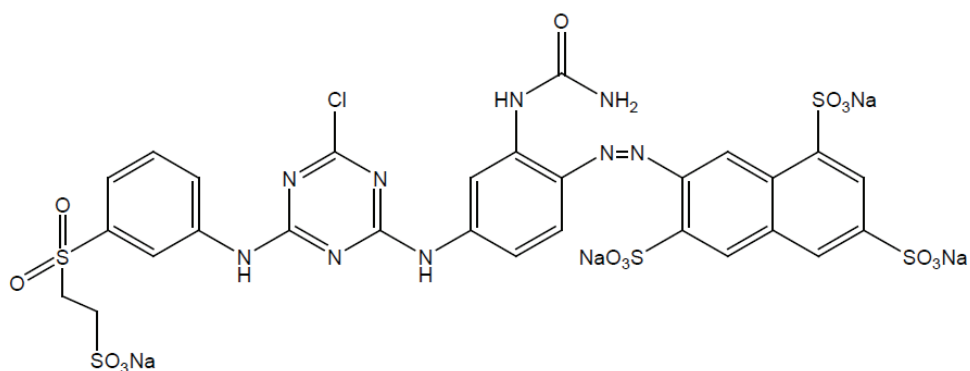


Figura 1.3. Estructura del colorante Amarillo Drimaren CL-2R
(Ali, Alhassani, Karuvantevida, Rauf, Ashraf, 2014, p. 4)

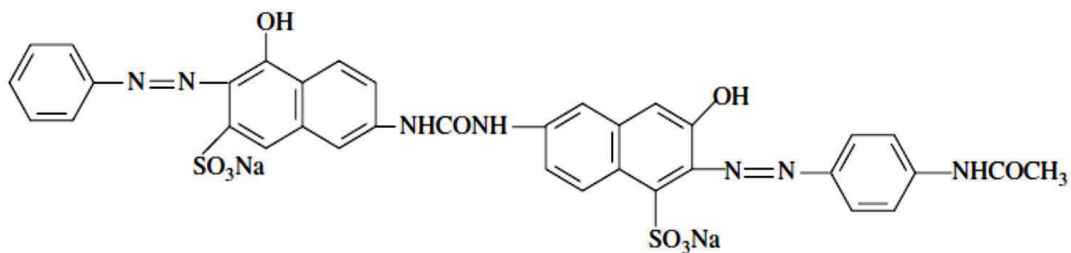


Figura 1.4. Estructura del colorante Rojo Directo 4BS
(Fang, Wenrong y Yuezhong, 2014, p. 297)

El colorante Azul Drimaren HF-RL es monoazóico, reactivo y además es un colorante de complejo metálico 1:1, pues el átomo de cobre se une a una molécula de un ligando del colorante. Es aplicado bajo condiciones ácidas, para lograr una efectiva fijación (Clark, 2011, p. 21).

El colorante Amarillo Drimaren CL-2R es de tipo monoazoico y es además un colorante reactivo de monocloro-triazina. Requiere una mayor temperatura (80 °C) y un pH elevado (pH 11) para fijarse a las fibras (Clark, 2011, p. 15).

El colorante Rojo Directo 4BS es un colorante diazoico y directo. A pesar que es fácil de aplicar, su rendimiento al lavado es moderado (Clark, 2011, p. 12).

La solubilidad en el agua de estos colorantes se debe a la presencia de uno o más grupos sulfonato (-SO₃Na) (Clark, 2011, p. 20).

1.1.4 LEGISLACIÓN AMBIENTAL ECUATORIANA

En Ecuador, las empresas que descargan efluentes a la alcantarilla o a las fuentes de agua dulce, son reguladas por la legislación ambiental nacional y local. Los límites máximos permisibles de descarga para los parámetros físicoquímicos más significativos son controlados para evitar el impacto ambiental al ecosistema. La normativa nacional vigente en el territorio ecuatoriano se encuentra en el Anexo I, Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente y corresponde a la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua (Ministerio del Ambiente, 2015, pp. 21-22). Sin embargo, el Municipio del Distrito Metropolitano de Quito cuenta con su propia normativa ambiental la misma que se encuentra en la Resolución 002-SA-2014, emitida para regular la calidad de la descarga de acuerdo al tipo de cuerpo receptor (Municipio del Distrito Metropolitano de Quito, 2014, pp. 24-25)

En la Tabla 1.1 se detallan los límites máximos permisibles para descargas de efluentes a un cauce de agua establecidos en la normativa local del DMQ y en la normativa nacional, que son de utilidad para la presente investigación.

Tabla 1.1. Límites máximos permisibles para descarga de efluentes a un cauce de agua

Parámetros	Expresado como	Unidad	Normativa local*	Normativa nacional**
Color real	Color real	Unidades de color	Inapreciable en dilución 1/20	Inapreciable en dilución 1/20
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	DBO ₅	mg/L	100	100
Demanda Química de Oxígeno	DQO	mg/L	160	250
Potencial de hidrógeno	pH	-	6-9	5-9
Sólidos Totales	ST	mg/L	-	1 600
Sólidos Suspendidos	SS	mg/L	80	100
Temperatura	-	°C	<35	<35
Tensoactivos	Substancias activas al azul de metileno	mg/L	0,5	0,5

*MDMQ, 2014, pp. 24-25

** Ministerio del Ambiente, 2015, pp. 21-22

1.1.5 TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES TEXTILES

Las aguas residuales del sector textil han recibido una considerable atención en los últimos años porque generan grandes volúmenes de efluentes, que, si no son correctamente tratados antes de ser dispuestos en los recursos acuáticos, influyen negativamente en la calidad del agua y en la salud humana (Chica, Galvis y Madrid, 2007, p. 42; Drumond et al., p. 163).

Los efluentes textiles son extremadamente complejos, porque contienen una gran variedad de colorantes, aditivos y auxiliares de tintura que cambian según la temporada, incrementando el reto de encontrar posibles tratamientos eficaces (Drumond et al., p. 163).

Estos tratamientos incluyen métodos físicos, físico-químicos y biológicos, como la precipitación a través de la coagulación, floculación o sedimentación; adsorción mediante carbón activado o lodos biológicos; filtración u ósmosis inversa (Babu, Parande, Raghu y Kumar, 2007, p. 148).

Estos métodos tradicionales transfieren principalmente los contaminantes de una fase a otra sin lograr la reducción de la toxicidad. Por lo tanto, la oxidación avanzada es una alternativa viable para degradar los colorantes azoicos en productos mineralizados, dióxido de carbono y agua (Babu et al., 2007, p. 148).

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son procesos catalíticos químicos o fotoquímicos que utilizan radicales hidroxilo, los cuales son altamente oxidantes. El potencial de oxidación de los radicales hidroxilo ($E=2,8$ V) es mayor que otros oxidantes tradicionales como el peróxido de hidrógeno (1,31 V), el permanganato (1,24 V) o el cloro (1,00 V). Estos radicales son capaces de oxidar o degradar casi la totalidad de compuestos existentes, y, además, al ser poco selectivos, son útiles en la degradación de aguas residuales (Chica et al., 2007, p. 5).

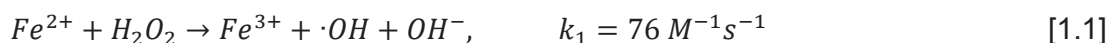
Los radicales hidroxilo pueden ser generados por medios fotoquímicos, con el uso de luz solar (ultravioleta, visible), o de fuentes artificiales de luz ultravioleta (lámparas de mercurio o xenón) (Chica et al., 2007, p. 6).

Entre los POAs que son aplicados en la degradación de diferentes tipos de aguas residuales a escala industrial, se pueden citar el uso de H_2O_2 , O_3 , UV, reactivo Fenton, oxidación supercrítica y haz de electrones. Otros procesos que se han investigado a escala piloto son fotocatalisis con TiO_2 , Fenton/ O_3 , Fenton modificado, ultrasonido, foto-Fenton, UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , los cuales tienen la capacidad de decolorar y mineralizar parcialmente tintes de la industria textil en períodos cortos de reacción sin producir gases de escape o sedimentos nocivos (Agustina, 2012, pp. 353-354).

1.2 PROCESOS FOTO-FENTON

1.2.1 PROCESO FOTO-FENTON

Según Wang, Liu y Sun (2012) en el proceso Fenton, los radicales $\cdot\text{OH}$ son producidos por la combinación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) e iones ferrosos (Fe^{2+}), como se muestra en la Ecuación 1.1 (p. 1):



Durante el proceso, el ion ferroso Fe^{2+} es oxidado al ion férrico Fe^{3+} y el H_2O_2 es reducido a ion hidroxido y radical hidroxilo. El ion férrico producido es reducido de nuevo a ion ferroso por una segunda molécula de peróxido de hidrógeno, según la Ecuación 1.2 (Machulek et al., 2012, p. 273; Wang et al., 2012, p.1):



Sin embargo, esta reacción es mucho más lenta que la primera (Ecuación 1.1). Por lo tanto, aunque químicamente es muy eficiente para la eliminación de contaminantes orgánicos, la reacción Fenton se ralentiza sensiblemente después de la conversión inicial de Fe^{2+} a Fe^{3+} y puede requerir la adición de cantidades relativamente grandes de Fe^{2+} , con el fin de degradar el contaminante de interés (Machulek et al., 2012, p. 273).

La irradiación de la reacción Fenton con luz UV/visible acelera fuertemente la velocidad de degradación de una gran variedad de contaminantes. Este comportamiento se debe nuevamente a la reducción fotoquímica de Fe^{3+} a Fe^{2+} para que la reacción neta se dé como se muestra en la Ecuación 1.3.



Estudios más detallados de la dependencia del pH de la reacción foto-Fenton concluyen que el intervalo de pH óptimo es pH 3. La razón de esta dependencia se

hace evidente cuando se examina la especiación del Fe^{3+} como una función del pH en la Figura 1.5. A un $\text{pH} < 2$, la especie dominante es Fe^{3+} , la cual absorbe débilmente en el ultravioleta por encima de los 300 nm. A $\text{pH} > 3$, las soluciones de Fe^{3+} son sobresaturadas con respecto a la formación de hidróxido de hierro coloidal, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y con tendencia a la precipitación de óxidos de hierro hidratados al ponerse de pie durante un tiempo prolongado. Sin embargo, a pH 3, la especie predominante es $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ que absorbe en gran parte de la región espectral ultravioleta (Machulek et al., 2012, pp. 274-275).

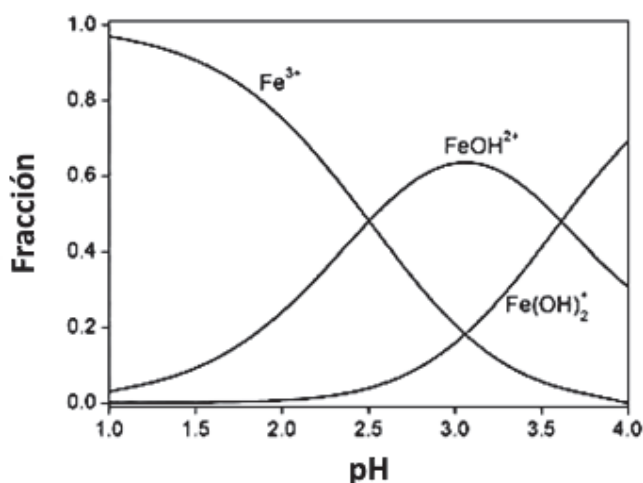


Figura 1.5. Diferentes especies de Fe^{3+} en función del pH, a una concentración de 0,5 M, una fuerza iónica de 0,1 M y a 25 °C (Machulek et al., 2012, p. 275).

Los estudios de fotoquímica del $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ han demostrado que éste sufre una fotorreacción relativamente eficiente para producir Fe^{2+} y el radical hidroxilo como se indica en la Ecuación 1.4.



Por lo tanto, la irradiación de la reacción Fenton no solo regenera el Fe^{2+} , la especie catalítica crucial en la reacción Fenton (Ecuación 1.2), sino que también produce un radical hidroxilo adicional, que es la especie responsable de la degradación de la materia orgánica. Como consecuencia de estos dos efectos, el proceso foto-

Fenton es más rápido que el proceso Fenton convencional. Además, dado que Fe^{2+} se regenera por la acción de la luz con descomposición del agua (Ecuaciones 1.3 y 1.4) en lugar de H_2O_2 , el proceso de foto-Fenton consume menos H_2O_2 y requiere solamente cantidades catalíticas de Fe^{2+} (Machulek et al., 2012, p. 275).

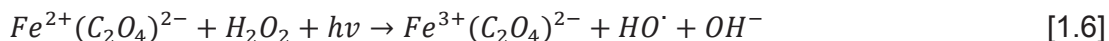
1.2.2 PROCESO FOTO-FENTON ASISTIDO CON FERRIOXALATO

Se puede aumentar la eficiencia del sistema foto-Fenton con la adición de ligandos orgánicos como el EDTA, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido tartárico, entre otros (Vedrenne et al., 2012, p. 293).

Debido a que el H_2O_2 tiene un máximo de absorción a 220 nm y solo puede absorber fotones por debajo de los 320 nm, el uso del ácido oxálico para formar el complejo ferrioxalato, puede ser usado para incrementar la eficiencia de oxidación del proceso foto-Fenton, ya que el ferrioxalato es un complejo fotosensible, que es capaz de ampliar la gama útil del espectro hasta los 450 nm (Monteagudo et al., 2010, p. 120).

En los últimos años, el complejo ferrioxalato se ha utilizado en la reacción foto-Fenton que implica compuestos férricos, pero hay muy poca información sobre el sistema foto-Fenton asistido con ferrioxalato.

La presencia del complejo ferrioxalato acelera la producción de radicales hidroxilo de acuerdo a la reacción 1.6. Además, el oxalato se puede combinar con oxígeno disuelto para formar radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$), los mismos que producen H_2O_2 de acuerdo a las Ecuaciones 1.7 y 1.8, respectivamente (Kwan y Chu, 2004, p. 4 214; Vedrenne et al., 2012, p. 293).

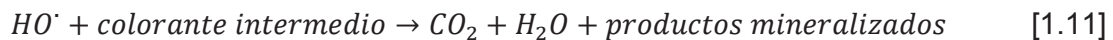




Por tanto, el peróxido de hidrógeno se agota gradualmente debido al consumo del mismo por el Fe^{2+} o el oxalato ferroso (Ecuaciones 1.5 y 1.6), pero también por la fotólisis a radicales hidroxilo, como se observa en la Ecuación 1.9 (Kwan et al., 2004, p. 4 215).



Los radicales hidroxilos, generados durante el proceso, oxidan los contaminantes orgánicos en productos mineralizados, dióxido de carbono y agua (Ecuaciones 1.10 y 1.11), por lo que son capaces de degradar los contaminantes rápidamente y de forma no selectiva (Zheng et al., 2007, p. 458).



1.2.3 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO

En el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato los parámetros más influyentes son el pH, la concentración de ion ferroso, la concentración de peróxido de hidrógeno, la concentración de ácido oxálico, la concentración de colorante y la fuente de luz.

1.2.3.1 Efecto del pH

El pH juega un papel muy importante en el proceso fotocatalítico. Sin embargo, al utilizar el complejo ferrioxalato, el rango de pH en el que se puede trabajar aumenta, a diferencia de los procesos Fenton y foto-Fenton, en donde el pH de trabajo es de 2,8 a 3 (Lucas y Peres, 2006, p. 240).

Huang, Tsai, Huang y Chen (2007) ensayaron un rango de valores de pH entre 4 y 6 para la degradación del colorante reactivo Black B. En todos los casos, hubo degradación del colorante, sin embargo, a valores de pH 4 y 5 la degradación fue mayor y sin diferencias significativas entre los mismos (p. 385).

Cuando el valor de pH aumenta de 5 a 6, las especies de Fe^{2+} y Fe^{3+} son casi inexistentes en solución, y la especie predominante es $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en forma de precipitado, el cual es poco fotoactivo y no puede ser regenerado a ion ferroso (Monteagudo et al., 2010, p. 125).

Según Monteagudo et al. (2010), el pH es el parámetro más influyente en la degradación de los contaminantes. El pH óptimo oscila entre 3,5 y 4,5, ya que por encima del valor de 4,5 la eficacia del proceso disminuye debido a que la coagulación de complejos de Fe^{3+} reduce el efecto catalítico de Fe^{2+} para descomponer el H_2O_2 . En cambio, a valores de pH más ácidos, la protonación del H_2O_2 para formar H_3O^{2+} , que difícilmente reacciona con los iones ferrosos, puede también ser responsable de la disminución en la producción de radicales hidroxilo (p. 128).

1.2.3.2 Efecto de la concentración de Fe^{2+}

La cantidad de ion ferroso, es uno de los parámetros más importantes en los procesos Fenton y foto-Fenton. El grado de degradación de los colorantes aumenta a mayores concentraciones de iones ferrosos iniciales. Sin embargo, un exceso de Fe^{2+} puede producir un efecto scavenger en la decoloración ya que podría competir

con las moléculas del colorante por los radicales $\bullet\text{OH}$ (Lucas y Peres, 2006, p. 241; Zheng et al., 2007, p. 460).

1.2.3.3 Efecto de la concentración de H_2O_2

Altas relaciones de peróxido de hidrógeno/colorante conducen a reacciones indeseables que consumen radicales $\bullet\text{OH}$ (Ecuación 1.12) y producen un menor poder oxidante, pues se reduce la cantidad de H_2O_2 y radicales hidroxilo disponibles para destruir los colorantes (Monteagudo et al., 2010, p. 125).



Además, los radicales hidroxilo pueden descomponer especies de oxalato en $\text{CO}_2\cdot^-$ (Ecuaciones 1.13 y 1.14) reduciendo la capacidad oxidativa del proceso oxalato-ferroso en el tiempo (Vedrenne et al., 2012, p. 296).



1.2.3.4 Efecto de la concentración de ácido oxálico

Incrementar la concentración de ácido oxálico produce un efecto directamente proporcional sobre la degradación de colorantes, en el sistema foto-Fenton asistido con ferrioxalato, hasta una concentración óptima (Monteagudo et al., 2010, p. 123).

Este valor óptimo de concentración aumenta a medida que el pH aumenta; sin embargo, un exceso de ácido oxálico no puede complejar con los iones ferrosos presentes en la solución (Monteagudo et al., 2010, p. 123).

Por otro lado, la concentración óptima de ácido oxálico depende también del tiempo de exposición a la radiación. Este valor óptimo disminuye a medida que el tiempo de exposición aumenta. Durante la fotólisis del ferrioxalato se genera H_2O_2 extra, por lo tanto, cuando se usan periodos más largos de exposición a la radiación, y la cantidad de ácido oxálico también es mayor, la eficiencia de decoloración disminuye. Posiblemente, se debe a que el exceso de H_2O_2 generado puede atrapar los radicales hidroxilos (Ecuación 1.12) disminuyendo la cantidad de H_2O_2 en solución (Monteagudo, 2010, p. 129).

La adición de ácido oxálico no solo promueve la degradación de los colorantes, sino que también puede usarse para ajustar el pH de la solución, con lo que se reduciría el costo del tratamiento (Zheng et al., 2007, pp. 461-462).

1.2.3.5 Efecto de la concentración del colorante

Un aumento en la concentración de colorante implica mayores concentraciones de materia orgánica en el efluente. Los radicales hidroxilo se agotan rápidamente por su uso en la degradación del colorante. Por lo tanto, un exceso de colorante puede dificultar la reacción entre los radicales $\bullet\text{OH}$ y los reactivos H_2O_2 y Fe^{2+} , que pueden ser la principal vía de consumo de $\bullet\text{OH}$ (Vedrenne et al., 2012, p. 295).

1.2.3.6 Efecto de la fuente de luz

La luz UV es la fuente de luz más comúnmente empleada en los procesos de oxidación foto asistidos, pero el costo es alto en el caso que la luz UV sea artificial. Por lo tanto, la luz del sol es considerada como una fuente de luz económica y útil, ya que el sistema foto-Fenton asistido con ferrioxalato es capaz de ampliar el uso del rango del espectro solar, lo que resulta en una mejora en la eficiencia de oxidación de los contaminantes orgánicos, sin embargo, es dependiente de las condiciones climáticas (Zheng et al., 2007, p. 458).

Huang et al., (2007), investigaron el efecto de varias fuentes de luz en el sistema foto-Fenton asistido con ferrioxalato, para la degradación del colorante reactivo Black B. Observaron que la degradación del colorante dependió de la longitud de onda emitida por las diferentes lámparas (luz UV: 365nm, luz visible: 440nm y luz fluorescente: 550 nm); además, efectuaron un ensayo sin luz. Los mejores resultados obtenidos fueron con radiación UV de longitud de onda (λ) igual a 365 nm (p. 384)

1.2.4 CINÉTICA DE OXIDACIÓN EN EL PROCESO FOTO-FENTON ASISTIDO CON FERRIOXALATO EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES

La cinética de las reacciones Fenton y foto-Fenton puede ser bastante compleja debido al mecanismo de reacción. La ley general de velocidad para la reacción de un compuesto orgánico objetivo se puede escribir mediante la Ecuación 1.14 (Núñez, García-Hortal y Torrades, 2007, p. 649).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{OH}C_{OH}C + \sum_i K_{OXi}C_{OXi}C \quad [1.14]$$

Donde:

r : velocidad de desaparición del compuesto orgánico objetivo

k_{OH} : constante de velocidad de radicales hidroxilo

C_{OH} : concentración de radicales hidroxilo

C : concentración del compuesto orgánico objetivo

K_{OXi} : constante de velocidad de los oxidantes distintos de $\bullet OH$

C_{OXi} : concentración de oxidantes distintos de $\bullet OH$

El radical hidroxilo es generalmente considerado como la única o más importante especie reactiva; por lo tanto, los oxidantes distintos de $\bullet OH$ no se consideran en

la cinética, entonces la Ecuación 1.14 se reduce como se indica en la Ecuación 1.15 (Núñez et al., 2007, p. 649).

$$-\frac{dC}{dt} = k_{OH}C_{OH}C \quad [1.15]$$

Teniendo en cuenta que la concentración de especies reactivas debe llegar rápidamente a un régimen de estado estacionario durante el proceso, y debido a que C_{OH} puede considerarse constante, la ley de velocidad para el proceso de degradación puede ser tratada como de pseudo primer orden, en términos de consumo del compuesto orgánico objetivo. Se tiene entonces la Ecuación 1.16 (Dong, Ding, Zhang y Liang, 2007, p. 471; Núñez et al., 2007, p. 649).

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad [1.16]$$

Donde:

k_{app} : constante aparente de velocidad

Al integrar la Ecuación 1.16 se obtiene:

$$\ln(C) = \ln(C_o) - k_{app}t \quad [1.17]$$

Una gráfica de $\ln(C)$ en función del tiempo genera una línea recta con una pendiente negativa. La pendiente de esta línea corresponde al valor de la constante de velocidad aparente para la degradación del compuesto orgánico objetivo (Núñez et al., 2007, p. 649).

En el caso del presente proyecto, el compuesto orgánico objetivo está representado por los colorantes azoicos en estudio.

1.3 TRATAMIENTO BIOLÓGICO ANAEROBIO

1.3.1 FUNDAMENTOS

El proceso anaerobio consiste en la descomposición u oxidación de moléculas orgánicas, en ausencia de oxígeno libre, con el fin de obtener la energía requerida para el crecimiento y mantenimiento de los organismos anaerobios. En el proceso, se produce metano y una cantidad de biomasa mucho menor que la generada por el proceso aerobio (Romero, 2001, p. 198).

El proceso biológico anaerobio, se puede dar como un proceso de crecimiento adherido. Los microorganismos responsables de la conversión de materia orgánica o nutrientes están adheridos a un material de relleno inerte. Los materiales de relleno pueden ser rocas, grava, escoria, arena, y una gran variedad de plásticos y materiales sintéticos (Romero, 2001, p. 198).

1.3.2 FASES DEL PROCESO ANAEROBIO

Los procesos anaerobios se dan en tres fases sucesivas: hidrólisis, fermentación y metanogénesis, como se muestra en la Figura 1.6 (Ferrer y Seco, 2008, p. 111).

La hidrólisis es un proceso de transformación de moléculas de gran tamaño en moléculas pequeñas, mediante la acción de enzimas extracelulares producidas por microorganismos. Tiene lugar la hidrólisis tanto de la materia particulada como de la disuelta. Este proceso es realizado fundamentalmente por las bacterias acidogénicas (heterótrofas anaerobias). Estos procesos son normalmente más lentos que los de crecimiento biológico, por lo que suelen convertirse en los limitantes (Ferrer et al., 2008, p. 112).

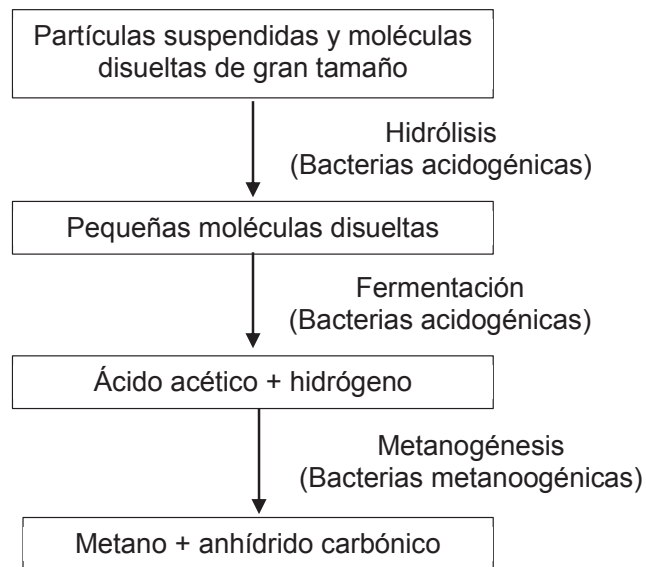


Figura 1.6. Esquema simplificado de las distintas fases de los procesos anaerobios
(Ferrer y Seco, 2008, p. 111)

En el proceso de fermentación, la materia orgánica, compuesta por moléculas de tamaño pequeño, fundamentalmente disuelta, se descompone en un conjunto de ácidos orgánicos volátiles de cadena corta (los más comunes son el acético, el propiónico y el butírico), gases (principalmente anhídrido carbónico, hidrógeno y nitrógeno), nuevas células y otros productos. En esta etapa no se produce una alta reducción de la DQO, puesto que ocurre la conversión de moléculas orgánicas complejas en ácidos orgánicos de cadena corta, las cuales tienen también una demanda de oxígeno (Ferrer et al., 2008, p. 112).

La metanogénesis consiste en la conversión de los ácidos orgánicos volátiles y el hidrógeno en metano y otros productos simples (anhídrido carbónico, agua, amonio), por acción de bacterias anaerobias estrictas, que reciben el nombre de metanogénicas. Esta etapa es la que controla la velocidad en los procesos anaerobios porque el grupo de bacterias metanogénicas responsables de la etapa de fermentación metánica tienen una velocidad de crecimiento más lenta que las bacterias responsables de la etapa de fermentación ácida (Ferrer et al., 2008, p. 112; Ramalho, 2003, p. 503).

1.3.3 CINÉTICA DEL PROCESO ANAEROBIO

La cinética de crecimiento microbiano está regida por la utilización del sustrato y la producción de biomasa, lo que contribuye a la concentración total de sólidos en suspensión en un reactor biológico. La concentración de los componentes orgánicos es definida por la demanda química de oxígeno (DQO) o por la demanda biológica de oxígeno (DBO₅). La biomasa en forma sólida del biorreactor es comúnmente cuantificada mediante los sólidos suspendidos totales (SST) y los sólidos suspendidos volátiles (SSV) (Metcalf y Eddy, Tchobanglous, Burton, y Stensel 2003, p. 581).

Los microorganismos se multiplican por fisión binaria, por lo que su velocidad de crecimiento puede expresarse mediante una Ecuación de primer orden con respecto a la concentración de la biomasa, como se muestra en la Ecuación 1.18 (Ferrer et al., 2008, p. 23; Romero, 2001, p. 203).

$$r_X = \frac{dX}{dt} = \mu X \quad [1.18]$$

Donde:

- r_x : velocidad de crecimiento de los microorganismos o la biomasa, mg/L.d
- μ : velocidad específica de crecimiento, constante de crecimiento o tasa unitaria de incremento en la concentración celular, d⁻¹
- X : concentración de microorganismos o biomasa presente, mg/L

Experimentalmente se encontró que el efecto de un sustrato o nutriente limitante y la concentración de microorganismos sobre la tasa de crecimiento de la biomasa, puede definirse adecuadamente mediante la Ecuación 1.19, propuesta por Monod (Ferrer et al., 2008, p. 23; Romero, 2002, p. 204).

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_S + S} \quad [1.19]$$

Donde:

μ : tasa de crecimiento específico, d^{-1}

μ_m : velocidad máxima específica de crecimiento, d^{-1}

S: concentración de sustrato limitante del crecimiento, mg/L

K_s : constante de saturación, numéricamente igual a la concentración del sustrato, S, para una tasa específica de crecimiento, $\mu=0,5 \mu_m$, mg/L

Reemplazando el valor de la Expresión 1.19 en la 1.18 se obtiene la Ecuación 1.20.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_m X S}{K_s + S} \quad [1.20]$$

1.3.3.1 Velocidad de utilización del sustrato

La velocidad de utilización del sustrato durante la fase de crecimiento logarítmico en la que puede considerarse despreciable el término de desaparición, viene relacionada con la velocidad de crecimiento de los microorganismos mediante la expresión indicada en la Ecuación 1.21 (Ferrer et al., 2008, p. 24).

$$r_s = \frac{1}{-Y} r_x \quad [1.21]$$

Donde:

r_s : velocidad de utilización del sustrato, mg/L.d

Y: coeficiente de producción máxima, definido como la relación entre la masa de células producidas y la masa de sustrato consumido

Si se sustituye la expresión 1.21 en la 1.20 se obtiene:

$$r_s = -\frac{\mu_m X S}{Y(K_s + S)} \quad [1.22]$$

El valor de Y es siempre menor a 1 y depende del tipo de microorganismo, de los nutrientes y demás condiciones ambientales. En procesos anaerobios su valor oscila entre 0,08 a 0,20 (Romero, 2001, p. 207).

La velocidad máxima específica de crecimiento se expresa como el producto del coeficiente de producción máxima por la tasa máxima de utilización del sustrato, como se observa en la Ecuación 1.23 (Romero, 2001, p. 207).

$$\mu_m = k \cdot Y \quad [1.23]$$

Donde:

k : tasa máxima de remoción de sustrato por unidad de masa microbiana

Si se sustituye la Expresión 1.23 en la 1.22, se obtiene:

$$r_S = -\frac{kXS}{K_S+S} \quad [1.24]$$

1.3.3.2 Velocidad de crecimiento neta

La disminución de la masa microbiana debido a la muerte y depredación, está representada a través de la velocidad de declinación endógena (r_d) (Ecuación 1.25) (Romero, 2001, p. 208).

$$r_d = -k_d \cdot X \quad [1.25]$$

En la velocidad de crecimiento neta, se considera el crecimiento de los microorganismos y la disminución de la biomasa, y se expresa mediante la Ecuación 1.26 (Romero, 2001, 208).

$$r'_X = \frac{kXS}{K_S+S} - k_d \cdot X \quad [1.25]$$

Donde:

r'_x : velocidad de crecimiento neta

1.3.4 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO

Los parámetros que influyen en el tratamiento biológico anaerobio son principalmente el pH, la cantidad de nutrientes y la temperatura.

1.3.4.1 pH

El rango adecuado de pH para los procesos anaerobios está entre 6 y 8. Las bacterias metanogénicas son muy sensibles a los bajos valores de pH, disminuyendo muy rápidamente su velocidad de crecimiento para valores de pH menores a 6, deteniendo el proceso para valores de pH iguales o menores a 5.5 (Ferrer et al., 2008, p. 118).

Al comienzo de la degradación anaerobia el pH desciende debido a la fermentación de ácidos orgánicos, sin embargo, al avanzar la etapa metánica se rompen estos ácidos y el pH aumenta. Este incremento comienza a los dos días aproximadamente (Ramalho, 2003, p. 505).

1.3.4.2 Nutrientes

Los nutrientes pueden ser el limitante para la síntesis y crecimiento de células de microorganismos. Los principales nutrientes requeridos por los microorganismos son N, S, P, K, Mg, Ca, Fe, Na y Cl. Nutrientes de menor importancia son Zn, Mn, Mo, Se, Co, Cu y Ni. Estos nutrientes orgánicos se conocen como factores de crecimiento, componentes que necesitan los microorganismos como precursores o constituyentes del material celular, el cual no puede ser sintetizado de otras fuentes

de carbono. Sin embargo, estos requerimientos difieren de un organismo a otro. (Metcalf y Eddy et al., 2003, p. 565).

Las aguas residuales municipales generalmente poseen los nutrientes suficientes, pero para el tratamiento de aguas residuales industriales, se requiere que algunos nutrientes deban ser agregados al proceso biológico. La falta de nitrógeno y fósforo es común especialmente en aguas con alto contenido de carga orgánica (Metcalf y Eddy et al., 2003, p. 565).

Los requerimientos nutricionales en un proceso biológico se pueden determinar mediante la medición de DQO, el efluente debe cumplir con la relación de DQO/N/P de 100/1,25/0,25 para que sea apto para el desarrollo de los microorganismos (Romero, 2001, p. 255).

1.3.4.3 Temperatura

La temperatura influye fuertemente la fermentación anaerobia. En general, se favorece a temperaturas entre 25 a 35 °C, es decir, dentro del rango mesofílico. Esto se debe a que se incrementa la solubilización de la materia orgánica en suspensión y la producción de ácidos orgánicos volátiles. Sin embargo, aumentar la temperatura trae como desventajas un alto gasto energético, un mayor tiempo de estabilización de los lodos y una mayor sensibilidad del sistema a cambios en la temperatura, carga orgánica e interrupciones en el suministro de nutrientes (Herrera, González y González, 2002, p. 2).

1.3.5 VENTAJAS Y DESVENTAJAS

Las ventajas y desventajas del proceso biológico anaeróbico, comparado con el aeróbico, se detallan a continuación (Metcalf y Eddy et al., 2003, p. 984):

Ventajas:

- Requiere menos energía.
- Requiere menor cantidad de nutrientes.
- Produce menor cantidad de lodos.
- Produce metano, una fuente potencial de energía.
- Requiere un volumen de reactor más pequeño.
- Respuesta rápida al adicionar un sustrato después de largos períodos de tiempo sin alimentación.

Desventajas:

- Mayor tiempo de arranque para desarrollar la biomasa necesaria.
- No es posible la eliminación biológica de nitrógeno y fósforo.
- Sensible a temperaturas bajas sobre las tasas de reacción.
- Susceptibles a los trastornos debido a las sustancias tóxicas.
- Potencial para la producción de olores y gases corrosivos

1.3.6 COMBINACIÓN DE UN PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA CON TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

La remediación de los efluentes textiles incluye tratamientos biológicos anaerobios o aerobios, que pueden estar precedidos por otras etapas de tratamiento como equalización, neutralización, coagulación-floculación y flotación por aire disuelto (Salas, 2010, p. 31).

La relación de biodegradabilidad DBO_5/DQO es un parámetro muy importante para el análisis de la eficiencia del tratamiento biológico y la consiguiente remoción de DQO y DBO_5 . Para un efluente textil, el valor promedio de esta razón es de 0,35, valor que dificulta la remoción total de la DQO . Valores mayores a 0,4 son

convenientes para lograr una biodegradabilidad aceptable en el efluente (Domènech y Peral, 2006, p. 192; Salas, 2010, p. 31).

En la tintura de fibras de algodón, poliéster o mezclas algodón-poliéster, se utilizan colorantes dispersos o reactivos. El teñido con colorantes dispersos, se supone que el colorante no ionizado se disuelve en la fibra. En primer lugar, el colorante disperso debe tener un tamaño pequeño (coloidal) para facilitar su dispersión en el baño. En segundo lugar, hay que conseguir que la fibra aumente temporalmente su tamaño de poros, permitiendo así el paso del colorante. Después de la tintura los poros recuperan su tamaño original, atrapando las moléculas de colorante en su interior. Por lo tanto, el colorante disperso que no ha sido atrapado, permanecerá como dispersión coloidal en el agua residual, y por tanto, métodos tradicionales de floculación, sedimentación, flotación o adsorción, son útiles en la remoción de este tipo de colorantes (Salas, 2010, p. 34).

En cambio, los colorantes reactivos contienen al menos un grupo capaz de formar enlaces covalentes entre un átomo del colorante y un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre de la tela a teñir. Por tanto, el colorante reactivo no fijado permanecerá en solución o disuelto en el agua residual. Por lo tanto, la separación del tinte reactivo es por oxidación avanzada (Drumond et al., 2013, p. 156; Salas, 2010, p. 34).

El empleo de los procesos de oxidación avanzada, para disminuir DQO como tratamientos exclusivos o como pretratamiento biológico puede constituir una alternativa viable para la eliminación de materia orgánica refractaria de un efluente textil (Salas, 2010, p. 31).

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE REACTIVOS Y NIVEL DE PH PARA EL PROCESO FOTO-FENTON ASISTIDO CON FERRIOXALATO, QUE LOGREN LA MAYOR DEGRADACIÓN DE TRES TIPOS DE COLORANTES AZOICOS

2.1.1 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

Para la evaluación del proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato, se emplearon los siguientes materiales:

- Matraz aforado de 250 mL
- Vaso de precipitación de 400 mL
- Micropipeta, BOECO Germany, 100 - 1 000 μ L

Adicionalmente, se utilizaron los equipos enlistados a continuación:

- Balanza analítica, KERN
- pHmetro, JENWAY
- Lámpara de xenón, CLA, modelo H4/9 005/9 006, 100 W, 12 V
- Espectrofotómetro, HITACHI U – 1 900

Finalmente, para la evaluación de las concentraciones y nivel de pH en el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato, se requirió el uso de los siguientes reactivos:

- Sulfato ferroso heptahidratado AR/ACS, LOBAL CHEMIE, grado analítico
- Acido oxálico dihidratado, M&B, grado analítico
- Peróxido de hidrógeno 30 % w/w ACS/ISO, SCHARLAU, grado analítico
- Colorantes:

- Azul Drimaren HF-RL, CLARIANT SUIZA S.A.
- Amarillo Drimaren CL-2R, CLARIANT SUIZA S.A.
- Rojo Directo 4BS, COLORCHEM
- Ácido sulfúrico 97 %, MERCK, grado analítico
- Hidróxido de sodio, J. T. BAKER, grado analítico
- Agua destilada

2.1.2 CONSTRUCCIÓN DE CURVAS DE CALIBRACIÓN DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE COLORANTES

Se escogieron tres colorantes azoicos que son utilizados en la tintura de fibras de algodón y poliéster en una industria textil del cantón Quito, provincia del Pichincha, cuyas estructuras se presentaron en las Figuras 1.2, 1.3 y 1.4.

Se determinó la longitud de onda de máxima absorbancia de cada uno de los tres colorantes azoicos estudiados: Azul Drimaren HF-RL, Amarillo Drimaren CL-2R y Rojo Directo 4BS, mediante un barrido espectrofométrico en la región UV-Vis, con soluciones de 50 ppm de cada colorante y a un pH de 4, debido a que este se estableció como condición para la primera etapa del tratamiento (Huang et al., 2007, p. 385).

Para la construcción de las curvas de calibración, se preparó con cada uno de los colorantes, una solución madre de 250 ppm. A partir de las soluciones madre, se prepararon soluciones de 5, 50, 100, 150 y 200 ppm para medir la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorbancia, determinada previamente.

2.1.3 DISEÑO EXPERIMENTAL APLICADO AL PROCESO FOTO-FENTON ASISTIDO CON FERROXALATO PARA TRATAR SOLUCIONES SINTÉTICAS

2.1.3.1 Determinación de concentración de reactivos

Para llevar a cabo el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato para tratar las soluciones sintéticas de los colorantes azoicos en estudio, se fijaron ciertas condiciones, como la concentración de cada colorante de 250 ppm, la fuente de luz de 100 W, provista por una lámpara de xenón y el pH de 4 (Huang et al., 2007, p. 385).

Se realizó un diseño experimental factorial 2^3 , en el cual las tres variables de entrada fueron las concentraciones de sulfato ferroso heptahidratado, peróxido de hidrógeno y ácido oxálico dihidratado. Se probaron dos niveles de cada reactivo: concentraciones de sulfato ferroso heptahidratado de 0,18 y 0,45 mM, concentraciones de peróxido de hidrógeno de 23 y 58 mM y concentraciones de ácido oxálico dihidratado de 0,18 y 0,45 mM, las cuales se obtuvieron de ensayos preliminares. Se realizaron los ensayos por duplicado. La variable de respuesta fue la constante de velocidad de degradación de cada colorante (Rodrigues, Madeira, y Boaventura, 2013, pp. 13 314 -13 316; Monteagudo et al., 2010, pp. 121-122).

Para la determinación de las constantes de velocidad de degradación de cada colorante, se midió la disminución de la absorbancia de las soluciones tomadas a diferentes intervalos de tiempo, mediante espectrofotometría UV-Vis. Luego, se utilizaron las curvas de calibración para obtener la concentración de los colorantes. Con los datos de las concentraciones y el tiempo de tratamiento se obtuvo la constante de degradación de cada colorante (Zheng et al., 2007, p. 462).

A partir de los resultados obtenidos, se fijaron las concentraciones de los reactivos en el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato, de acuerdo al mayor valor de la constante cinética de cada colorante y al resultado del análisis de diagramas de Pareto y gráficas de efectos principales.

2.1.3.2 Determinación del nivel de pH

Una vez determinadas las mejores concentraciones de sulfato ferroso heptahidratado, peróxido de hidrogeno y ácido oxálico dihidratado, se realizó un diseño experimental completamente al azar para seleccionar el pH que corresponda a una mayor velocidad de degradación de los colorantes.

Se ensayaron tres valores de pH: 4, 5 y 6 (Huang et al, 2007, p. 385). Se realizaron los ensayos por triplicado. La variable de respuesta en estos ensayos fue la constante de velocidad de degradación de cada colorante

2.2 DETERMINACIÓN DEL TIPO DE PROCESO FOTO-FENTON QUE LOGRE LA MAYOR REDUCCIÓN DE DQO, COLOR REAL Y COT DE UN EFLUENTE TEXTIL

2.2.1 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

Para la determinación del tipo de proceso foto-Fenton, se utilizaron los siguientes materiales:

- Crisoles de 150 mL
- Embudos de separación de 500 mL
- Frascos oscuros de análisis de DBO₅
- Lámpara de xenón, CLA, modelo H4/9 005/9 006, 100 W, 12 V
- Membranas de filtración de dp= 0,45 µm y diámetro=47 mm, MILLIPORE
- Matraces aforados de 100 y 250 mL
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 10 y 25 MI
- Probetas de 100 mL

Adicionalmente, los equipos utilizados fueron:

- Balanza analítica, KERN, modelo ABJ 220-4M, 220 g, 0,0001 g
- Bomba de vacío, MILLIPORE, modelo 0498
- Cabina de termostato, AQUALYTIC, modelo 29 812
- Espectrofotómetro, HACH, modelo DR 2 800
- Estufa, QUINCY LAB, modelo AF40
- Medidor de COT, SHIMADZU, modelo 5 000 A
- pHmetro, JENWAY, modelo 3 510
- Reactor de DQO, PALINTESTM, modelo 4 781
- Sensor de DBO₅, AQUALYTIC

Finalmente, los reactivos que se emplearon fueron:

- Sulfato ferroso heptahidratado AR/ACS, LOBAL CHEMIE, grado analítico
- Acido oxálico dihidratado, M&B, grado analítico
- Peróxido de hidrógeno 30 % w/w ACS/ISO, SCHARLAU, grado analítico
- Ácido sulfúrico 97 %, MERCK, grado analítico
- Hidróxido de sodio, J. T. BAKER, grado analítico
- Viales de DQO de rango alto (150-2 000 mg/L), HACH
- Hidróxido de potasio, 99,9 %, J.T. BAKER, grado analítico
- Inhibidor de bacterias nitrificantes, HACH
- Agua destilada

2.2.2 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL EFLUENTE TEXTIL

Se recogieron durante los meses junio y julio del 2015, 8 muestras compuestas del agua residual proveniente de los procesos de tintorería y estampación de la empresa textil ubicada en la parroquia Amaguaña del cantón Quito, provincia de Pichincha. Se utilizó para ello la norma NTE INEN 2176:2013 Agua. Calidad del Agua. Muestreo. Técnicas de muestreo y la Resolución No. 002-SA-2014, que contiene la frecuencia de muestreo para descargas continuas y métodos de análisis. El transporte de las mismas, se realizó de acuerdo con las indicaciones de

la norma NTE INEN 2169:2013 Agua. Calidad del Agua. Muestreo. Manejo y conservación de muestras.

A dichas muestras, se realizaron análisis de DQO, color real y sólidos totales para crear cartas de control que indiquen la variabilidad de dichos parámetros en el efluente, durante el tiempo de muestreo. Con base en el análisis de las mismas, se planificó la toma de tres muestras compuestas representativas del efluente textil, cuyos valores de DQO, color real y sólidos totales, se encuentren dentro de los valores reportados en las cartas de control, lo que determinan que sean representativas para la aplicación del sistema de tratamiento propuesto.

A las tres muestras compuestas representativas, se realizaron mediciones “in situ” de pH y temperatura. Además, se analizaron los parámetros: COT, color real, DBO₅, DQO, sólidos disueltos, sólidos totales, sólidos suspendidos y tensoactivos, mediante los métodos estandarizados APHA, AWWA, WEF (2005). Estos análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio del Acelerador de Electrones de la Escuela Politécnica Nacional.

2.2.3 APLICACIÓN DE PROCESOS FOTO-FENTON

Una vez caracterizado el efluente textil, se realizó un diseño experimental completamente al azar, en donde, la variable de entrada fue el tipo de proceso foto-Fenton; se ensayaron un proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato y un proceso foto-Fenton convencional, sin agente quelante. Se realizaron los ensayos por triplicado. Las variables de respuesta fueron la disminución de DQO, color real y COT en cada proceso (Zheng et al, 2007, pp. 462-463).

Para llevar a cabo el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato, se aplicaron las condiciones del proceso fotocatalítico determinadas para las soluciones sintéticas. Es decir, las concentraciones de reactivos y pH. De igual manera, se utilizó como fuente de luz UV la lámpara de xenón.

Se realizó el proceso foto-Fenton convencional con las mismas concentraciones de sulfato ferroso heptahidratado y de peróxido de hidrógeno que se usaron con el proceso foto-Fenton modificado. El pH del efluente textil se ajustó a 3 y se utilizó la misma lámpara de xenón (Zheng et al, 2007, p. 462).

Para definir la alternativa de depuración que permita la mayor remoción de contaminantes del efluente textil, se compararon los porcentajes de remoción de DQO, color real y COT del efluente textil tratado con cada proceso fotocatalítico.

Una vez definido el tipo de proceso foto-Fenton se estableció el tiempo necesario para obtener una relación mínima de biodegradabilidad DBO_5/DQO de 0,4 para que el efluente pretratado sea apto para un tratamiento biológico posterior (Domènech et al., 2006, p. 192). Se realizaron análisis de COT, color real, DBO_5 , DQO, sólidos disueltos, sólidos totales, sólidos suspendidos y tensoactivos del efluente pretratado, con el propósito de conocer los porcentajes de remoción alcanzados en la primera etapa del tratamiento.

2.3 EVALUACIÓN DEL PROCESO FOTO-FENTON SELECCIONADO CON UN PROCESO BIOLÓGICO ANAEROBIO PARA LA MAYOR REMOCIÓN DE LA CARGA CONTAMINANTE DE UN EFLUENTE TEXTIL

2.3.1 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

Para la evaluación del proceso foto-Fenton seleccionado con un proceso biológico anaerobio, se requirieron los siguientes materiales:

- Crisoles de 150 mL
- Embudos de separación de 500 mL
- Frascos oscuros de análisis de DBO_5
- Matraces aforados de 100 y 250 mL

- Membranas de filtración de $dp=0,45\ \mu\text{m}$ y diámetro= 47 mm, MILLIPORE
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 10 y 25 mL
- Probetas de 100 y 250 mL

Adicionalmente, los equipos utilizados en esta etapa fueron:

- Balanza analítica, KERN, modelo DR 2 800
- Bomba de vacío, MILLIPORE,
- Cabina de termostato, AQUALYTIC, modelo 29 812
- Espectrofotómetro, HACH, modelo DR 2 800
- Estufa, QUINCY LAB, modelo AF40
- Medidor de TOC, SHIMADZU, modelo 5 000 A
- pHmetro, JENWAY, modelo 3 510
- Reactor biológico multicámara de lecho fijo
- Reactor de DQO, PALINTESTM, modelo 4 781
- Sensor de DBO_5 , AQUALYTIC

Finalmente, los reactivos que se emplearon fueron:

- Ácido sulfúrico 97 %, MERCK, grado analítico
- Hidróxido de sodio, J. T. BAKER, grado analítico
- Viales de DQO de rango alto (150 – 2 000 mg/L), HACH
- Hidróxido de potasio, 99,9 %, marca, grado analítico
- Inhibidor de bacterias nitrificantes, HACH
- Fosfato monosódico, SIGMA, grado analítico
- Fosfato disódico, J. T. BAKER, grado analítico
- Fosfato de sodio, grado analítico
- Nitrato de amonio, grado analítico
- Agua destilada

2.3.2 CONDICIONES PARA LA ESTABILIZACIÓN DEL REACTOR BIOLÓGICO ANAEROBIO

Se efectuó la adaptación de un inóculo en el efluente textil, en un reactor biológico anaerobio. El reactor biológico que se utilizó, fue un reactor multicámara de lecho fijo con recirculación y con una capacidad de 1,3 L; el mismo que fue construido para desarrollar la investigación sobre el dimensionamiento de un sistema anaerobio para el tratamiento de aguas residuales domésticas (Flores, 2013, p. 60).

El inóculo provino del río Machángara, y ocupó un 10 % del volumen del reactor biológico (Flores, 2013, pp. 60-70). Además, se agregaron los nutrientes necesarios para su desarrollo, teniendo en cuenta una relación de DQO/N/P de 100/1,25/0,25 y el pH se ajustó en 7,5 mediante una solución buffer de fosfatos (Romero, 2001, p. 255). La estabilización se cuantificó mediante la medición diaria de la DQO hasta que se mantuvo constante (Flores, 2013, pp. 60-70).

Posteriormente, se determinaron sus respectivas constantes cinéticas mediante el modelo de Monod, el cual expresa la relación entre la concentración del nutriente limitante y la tasa específica de crecimiento (Romero, 2001, pp. 203-209).

2.3.3 EVALUACIÓN DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO COMBINADO

Una vez estabilizado el efluente textil con los microorganismos en el reactor biológico anaerobio, se trató el efluente proveniente del proceso foto-Fenton seleccionado. Se realizó un diseño experimental completamente al azar, en el cual, la variable de entrada fue el flujo de alimentación al reactor biológico, se probaron tres flujos de 10, 20 y 30 mL/min, tomando como referencia ensayos preliminares. Se realizaron los ensayos por triplicado. La variable de respuesta fue la disminución de DQO del efluente. A partir de los resultados obtenidos se definió el flujo de operación del reactor biológico anaerobio que logró la mayor reducción de DQO (Montaña, 2014, p. 55).

Luego de definir el flujo de alimentación para el proceso biológico, se midieron los parámetros: COT, color real, DBO_5 , DQO, sólidos disueltos, sólidos totales, sólidos suspendidos y tensoactivos del efluente tratado para determinar los porcentajes de remoción de contaminantes en esta etapa del tratamiento y comparar los valores con la normativa ambiental vigente (Flores, 2013, pp. 60-70).

Por último, se determinaron los porcentajes de remoción del sistema foto-Fenton asistido con ferrioxalato combinado con el proceso biológico anaerobio.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE REACTIVOS Y NIVEL DE PH PARA EL PROCESO FOTOFENTON ASISTIDO CON FERROXALATO, QUE LOGREN LA MAYOR DEGRADACIÓN DE TRES TIPOS DE COLORANTES AZOICOS

3.1.1 CONSTRUCCIÓN DE CURVAS DE CALIBRACIÓN DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE COLORANTES

Antes de la elaborar las curvas de calibración de las soluciones de los tres colorantes azoicos en estudio, se realizó el barrido espectrofotométrico (Anexo I) para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia de cada uno, los resultados se reportan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Longitud de onda de máxima absorbancia de los colorantes azoicos Azul Drimaren HF-RL, Amarillo Drimaren CL-2R y Rojo Directo 4BS

Colorante	Longitud de onda de máxima absorbancia λ_{\max} (nm)
Azul Drimaren HF-RL	610
Amarillo Drimaren CL-2R	415
Rojo Directo 4BS	495

En la Figura 3.1, se muestra la curva de calibración del colorante Azul Drimaren HF-RL, en el rango de concentraciones comprendido entre 5 y 250 ppm.

Al realizar la regresión lineal de los puntos presentados en la Figura 3.1, se obtuvo la expresión que relaciona la absorbancia del colorante Azul Drimaren HF-RL con su respectiva concentración en ppm (Ecuación 3.1).

$$Abs = 0,0169[Azul\ Drimaren\ HF - RL] - 0,0083 \quad [3.1]$$

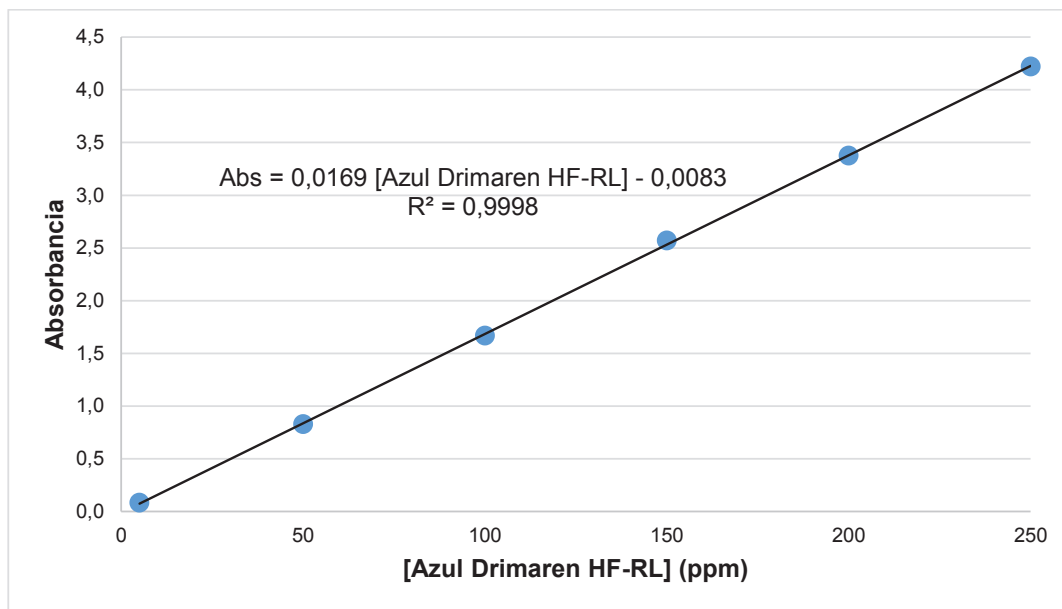


Figura 3.1. Curva de calibración del colorante Azul Drimaren HF-RL ($\lambda_{\max}=610$ nm, pH=4)

En la Figura 3.2, se muestra la curva de calibración del colorante Amarillo Drimaren CL-2R, en el rango de concentraciones comprendido entre 5 a 250 ppm.

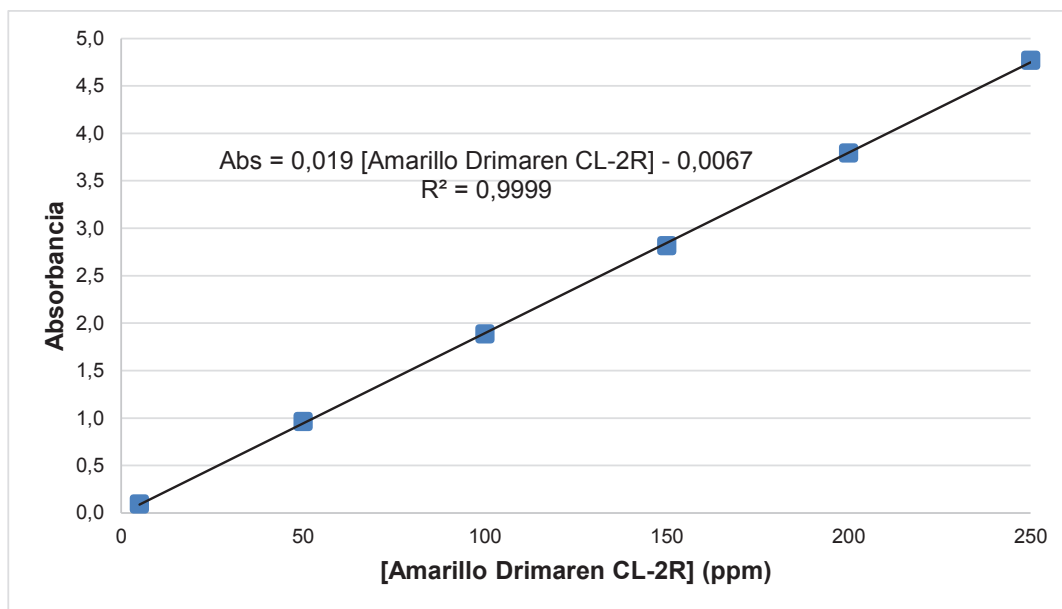


Figura 3.2. Curva de calibración del colorante Amarillo Drimaren CL-2R ($\lambda_{\max}=415$ nm, pH=4)

Al realizar la regresión lineal de los puntos presentados en la Figura 3.2, se obtuvo la Ecuación que relaciona la absorbancia del colorante Amarillo Drimaren CL-2R con su respectiva concentración en ppm (Ecuación 3.2).

$$Abs = 0,019[Amarillo\ Drimaren\ CL - 2R] - 0,0067 \quad [3.2]$$

En la Figura 3.3, se muestra la curva de calibración del colorante Rojo Directo 4BS en el rango de concentraciones comprendido entre 5 a 250 ppm.

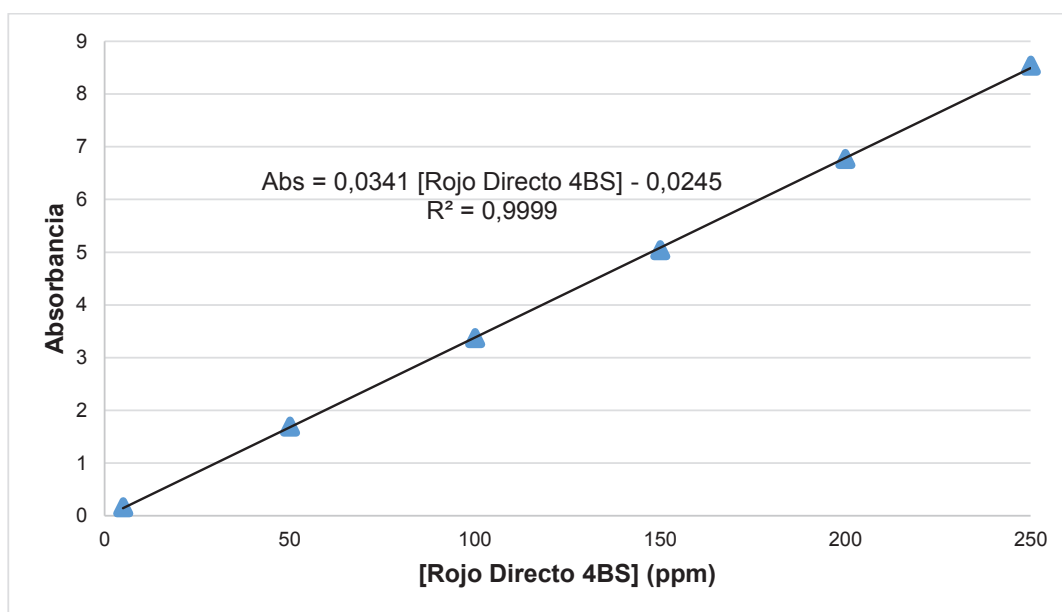


Figura 3.3. Curva de calibración del colorante Rojo Directo 4BS ($\lambda_{\max}=495$ nm, pH=4)

Al realizar la regresión lineal de los puntos presentados en la figura 3.3, se obtuvo la expresión que relaciona la absorbancia del colorante Rojo Directo 4BS con su respectiva concentración en ppm (Ecuación 3.3).

$$Abs = 0,0341[Rojo\ Directo\ 4BS] - 0,0245 \quad [3.3]$$

3.1.2 EVALUACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE REACTIVOS EN LA REDUCCIÓN DE COLOR EN LAS SOLUCIONES SINTÉTICAS

Se evaluó el efecto de los reactivos involucrados en el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato, para tratar los colorantes azoicos de estudio. Se probaron dos concentraciones de cada reactivo: 0,18 y 0,45 mM de sulfato ferroso heptahidratado, 0,18 y 0,45 mM de ácido oxálico dihidratado y 23 y 58 mM de peróxido de hidrógeno.

3.1.2.1 Colorante Azul Drimaren HF-RL

En las Figuras 3.4 y 3.5, se muestran las figuras correspondientes a la disminución en la concentración de color de soluciones del colorante Azul Drimaren HF-RL a una misma concentración de sulfato ferroso heptahidratado.

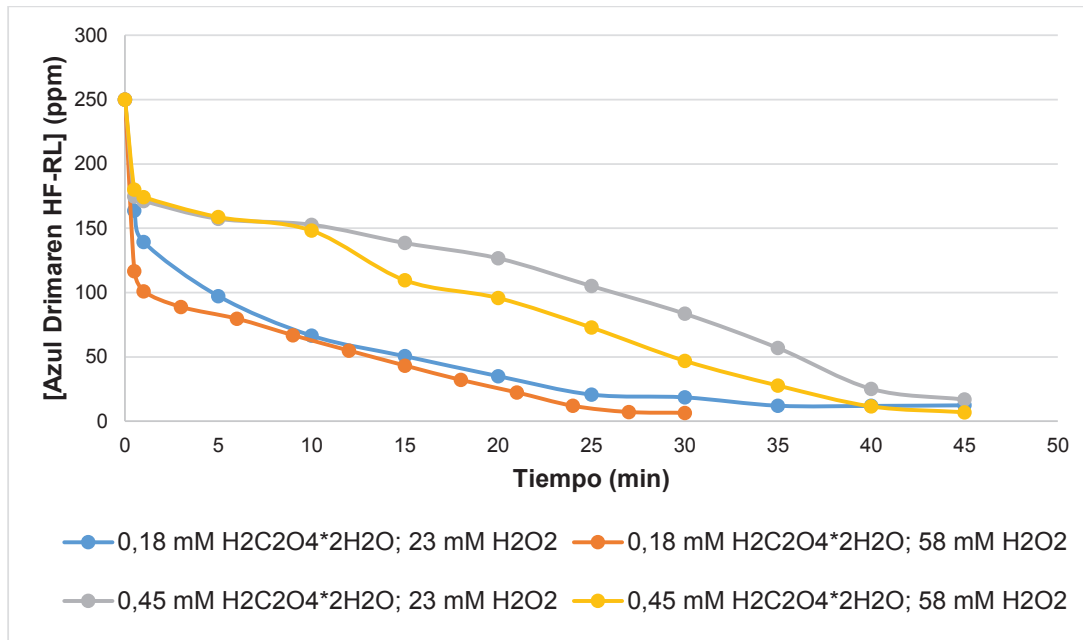


Figura 3.4. Degradación del colorante Azul Drimaren HF-RL al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” con 0,18 mM de sulfato ferroso heptahidratado

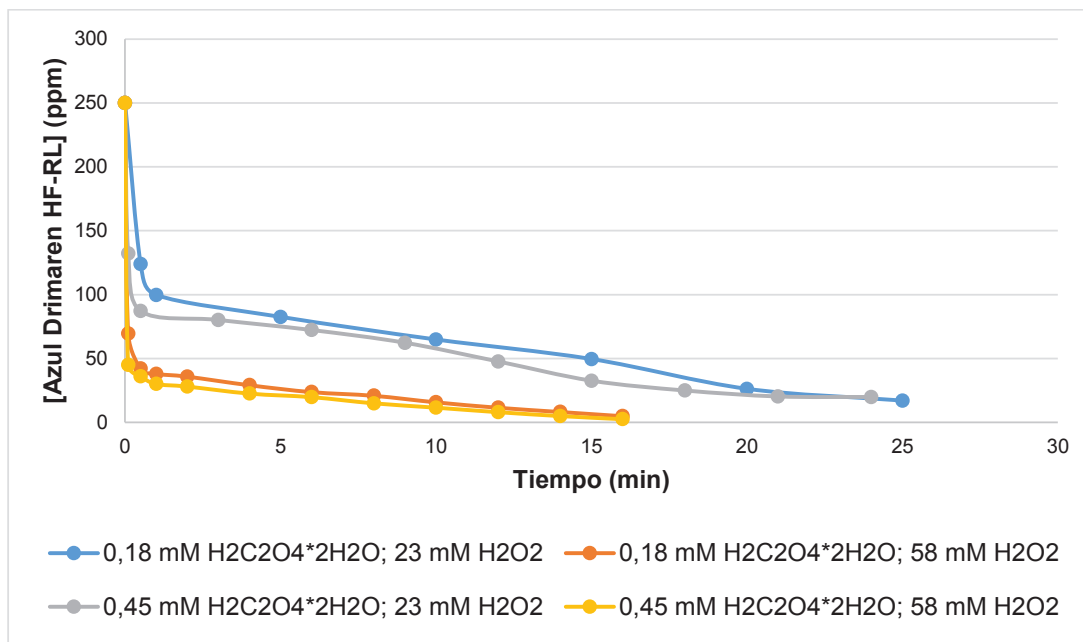


Figura 3.5. Degradación del colorante Azul Drimaren HF-RL al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” con 0,45 mM de sulfato ferroso heptahidratado

Como se puede observar en las Figuras 3.4 y 3.5 la disminución del color de las soluciones del colorante Azul Drimaren HF-RL se da en dos etapas, en la primera, la concentración del colorante decayó con una velocidad inicial rápida durante los primeros 2 minutos, seguida de una velocidad de degradación retardada en la segunda etapa.

Kwan et al. (2004) sugiere que este comportamiento se debe a que la oxidación avanzada está dominada por los agresivos radicales $\cdot\text{OH}$ en la solución, la concentración es mayor al inicio de las reacciones debido a que no hay restricción en el suministro de H_2O_2 . Sin embargo, la transformación se frena gradualmente conforme el peróxido se va agotando durante la reacción oxidativa, a causa del consumo del Fe^{2+} /oxalato ferroso (Ecuaciones 1.5 y 1.6) o por la fotólisis de los radicales hidroxilo (Ecuación 1.9) (p. 4 215).

Para evaluar la disminución de color en las soluciones sintéticas, se determinaron las constantes cinéticas de las soluciones tratadas con diferentes concentraciones de sulfato ferroso, ácido oxálico dihidratado y peróxido de hidrógeno, las mismas

que son resultados del diseño experimental y que se detallan en la Tabla 3.2. La degradación del colorante Azul Drimaren HF-RL siguió una cinética de pseudo primer orden tal como se detalla en la Ecuación 1.16.

Tabla 3.2. Constantes cinéticas de pseudo primer orden respecto a la concentración de reactivos, para la degradación del colorante Azul Drimaren HF-RL al aplicar el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato

Nº ensayo	[FeSO ₄ ·7H ₂ O] (mM)	[H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	Constante de velocidad (min ⁻¹)
1	0,18	0,18	23	0,05385 ± 0,0032
2	0,18	0,18	58	0,08575 ± 0,0152
3	0,18	0,45	23	0,04755 ± 0,0081
4	0,18	0,45	58	0,06955 ± 0,0093
5	0,45	0,18	23	0,06985 ± 0,0076
6	0,45	0,18	58	0,12335 ± 0,0064
7	0,45	0,45	23	0,07640 ± 0,0014
8	0,45	0,45	58	0,13510 ± 0,0167

$\bar{X} \pm \sigma$ (n = 2)

En la Tabla 3.3 se menciona el análisis estadístico para la evaluación de las constantes cinéticas obtenidas en el apartado anterior.

Tabla 3.3. Análisis de varianza para constante cinética del colorante Azul Drimaren HF-RL

Fuente	Valor-P
A: Sulfato ferroso heptahidratado	0,0000
B: Ácido oxálico dihidratado	0,0002
C: Peróxido de hidrógeno	0,0000

En la Tabla 3.3 se puede observar que las concentraciones de sulfato ferroso heptahidratado, ácido oxálico y de peróxido de hidrógeno tienen un valor-P menor que 0,05; lo cual indica que son factores con efecto significativo en la degradación del colorante Azul Drimaren HF-RL, con un nivel de confianza del 95 %.

La mayor disminución de color lograda corresponde a una mayor constante cinética de pseudo primer orden, esto se comprueba con el análisis ANOVA en el programa StatGraphics Centurion XI. La maximización en la constante cinética en el rango de concentraciones estudiada, se logra al utilizar las concentraciones de los reactivos en su nivel alto, esto significa: concentración de sulfato ferroso heptahidratado de 0,45 mM; concentración de ácido oxálico dihidratado de 0,45 mM y concentración de peróxido de hidrógeno de 58 mM. La constante cinética obtenida es de $0,1351 \pm 0,0167 \text{ min}^{-1}$, como se observa en la Tabla 3.2.

Además, en la Tabla 3.2 se puede apreciar que la concentración de peróxido de hidrógeno juega un papel principal en la degradación del colorante mediante el proceso foto-Fenton modificado. Al aumentar las concentraciones de peróxido de hidrógeno de 23 a 58 mM, la constante cinética aumenta considerablemente en cada uno de los casos de estudio. Por lo tanto, ejerce un efecto directamente proporcional a la constante cinética; de igual manera actúa el sulfato ferroso.

3.1.2.2 Colorante Amarillo Drimaren CL-2R

En las Figuras 3.6 y 3.7 se presentan las gráficas correspondientes a la disminución en la concentración de color de soluciones del colorante Amarillo Drimaren CL-2R a una misma concentración de sulfato ferroso heptahidratado.

En dichas figuras, se puede apreciar, que al aumentar la cantidad de sulfato ferroso de 0,18 mM a 0,45 mM se beneficia la degradación de las soluciones del colorante Amarillo Drimaren CL-2R.

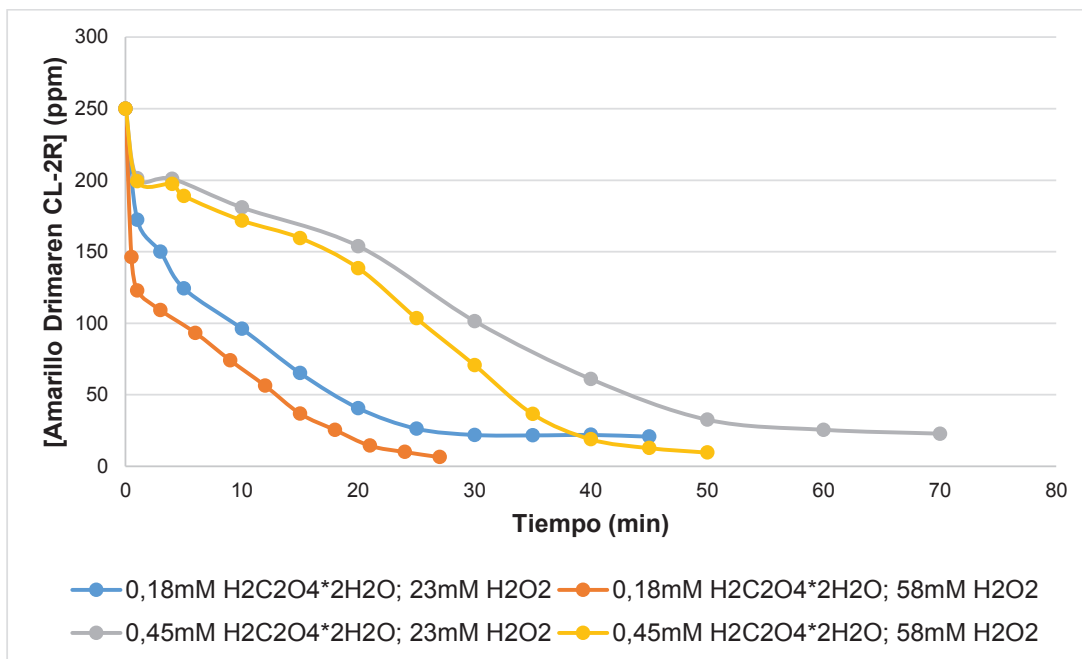


Figura 3.6. Degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” con 0,18 mM de sulfato ferroso heptahidratado

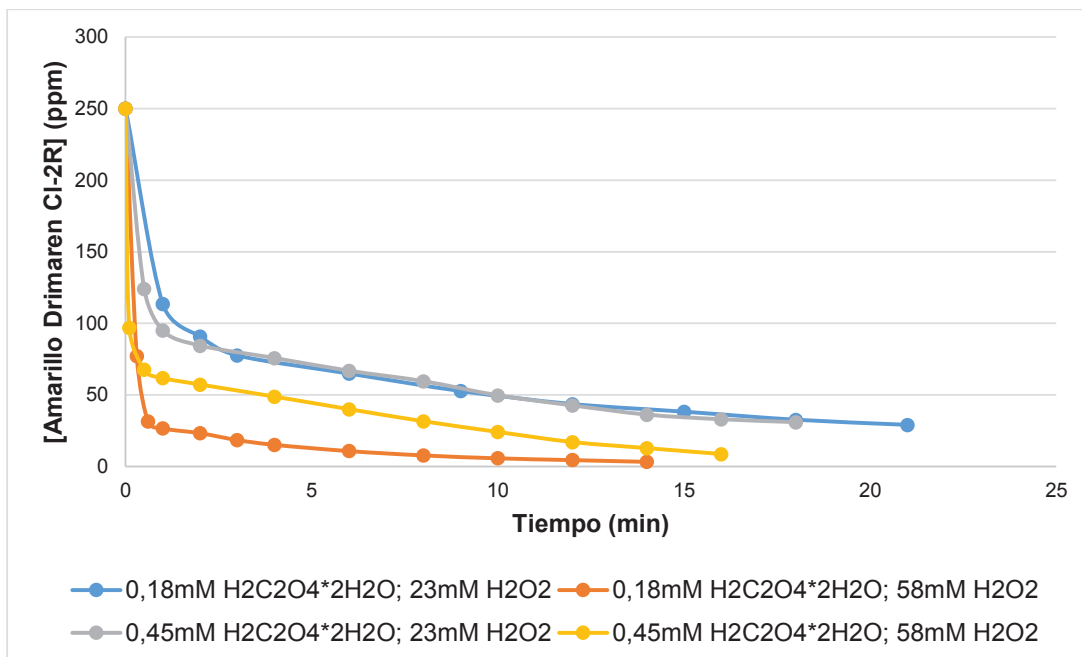


Figura 3.7. Degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” con 0,45 mM de sulfato ferroso heptahidratado

La decoloración del colorante Amarillo Drimaren CL-2R, demoró un poco más que el colorante Azul Drimaren HF-RL y el Rojo Directo 4BS, cuando la concentración de sulfato ferroso fue de 0,18 Mm. Este comportamiento se pudo deber a la presencia de cloruros en la solución por la estructura del colorante Amarillo Drimaren CL-2R (Figura 1.3), pues, los cloruros actúan como secuestradores de radicales $\bullet\text{OH}$, inhibiendo la reacción de los mismos como se observa en las Ecuaciones 3.4 y 3.5 (Habib, Ibrahim, Mahmood y Ullah, 2012, p. 158; Rubio-Clemente, Chica y Peñuela, p. 218).



En la Tabla 3.4, se presentan las constantes cinéticas obtenidas para cada prueba del diseño experimental empleado, para tratar una solución de 250 ppm de colorante Amarillo Drimaren CL-2R. La mayor constante cinética de $0,1929 \pm 0,0208 \text{ min}^{-1}$ se obtuvo cuando se utilizaron los niveles altos de sulfato ferroso heptahidratado y peróxido de hidrógeno y el nivel bajo de ácido oxálico. Esto puede deberse a que el ácido oxálico no influyo en la degradación del colorante.

Tabla 3.4. Constantes cinéticas de pseudo primer orden respecto a la concentración de reactivos, para la degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R al aplicar el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato

Nº ensayo	[FeSO ₄ ·7H ₂ O] (mM)	[H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	Constante de velocidad (min ⁻¹)
1	0,18	0,18	23	0,0744 ± 0,0066
2	0,18	0,18	58	0,1141 ± 0,0025
3	0,18	0,45	23	0,0375 ± 0,0021
4	0,18	0,45	58	0,0648 ± 0,0001
5	0,45	0,18	23	0,0725 ± 0,0060
6	0,45	0,18	58	0,1929 ± 0,0208
7	0,45	0,45	23	0,0739 ± 0,0080
8	0,45	0,45	58	0,1321 ± 0,0065

$\bar{X} \pm \sigma$ (n = 2)

Por medio del análisis estadístico de varianza, presentado en la Tabla 3.5, se determinó que los efectos significativos en el proceso fueron la concentración de sulfato ferroso heptahidratado y la concentración de peróxido de hidrógeno cuyos valores-P fueron menores a 0,05. En contraste, el valor-P para la concentración de ácido oxálico fue mayor a 0,05, lo que expresó su efecto no significativo en la degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R.

Tabla 3.5. Análisis de Varianza para constante cinética del colorante amarillo Drimaren CL-2R

Fuente	Valor-P
A: Sulfato ferroso heptahidratado	0,0000
B: Ácido oxálico dihidratado	0,8317
C: Peróxido de hidrógeno	0,0000

Este comportamiento se aprecia mejor en el diagrama de Pareto Estandarizado, y en la gráfica de efectos principales presentados en las Figuras AII.1 y AII.2, respectivamente. Al aumentar la concentración de ácido oxálico, la constante cinética tiende a disminuir su valor.

Además, el diagrama de Pareto indica que tanto la concentración de peróxido de hidrógeno como la concentración de sulfato ferroso heptahidratado, tienen un efecto directamente proporcional con la constante cinética. Los mismos resultados se pueden observar en la gráfica de efectos principales.

Por tanto, para maximizar la constante cinética en el rango de concentraciones de reactivos estudiados, se requieren los niveles altos para las concentraciones de sulfato ferroso heptahidratado (0,45 mM) y peróxido de hidrógeno (58 mM), en cambio se requiere el nivel bajo para el ácido oxálico dihidratado (0,18 mM).

3.1.2.3 Colorante Rojo Directo 4BS

En las Figuras 3.8 y 3.9 se muestran las gráficas correspondientes a la disminución en la concentración de color de soluciones del colorante Rojo Directo 4BS a una misma concentración de sulfato ferroso heptahidratado.

Como se observa en las Figuras 3.8 y 3.9 las pruebas en las que la relación molar ácido oxálico/sulfato ferroso es igual a 1, son las que ofrecen mayores remociones, tanto para los niveles altos y bajos de las concentraciones de los reactivos, este comportamiento se benefició por cantidades mayores de peróxido de hidrógeno. Este efecto no concuerda con lo reportado por Huang et al., 2007, los mismos que utilizaron relaciones molares de Ox/Fe^{2+} de 3; o lo reportado por Vedrenne et al., 2012, que utilizaron una relación molar de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ igual a 35 (p. 385; p. 292).

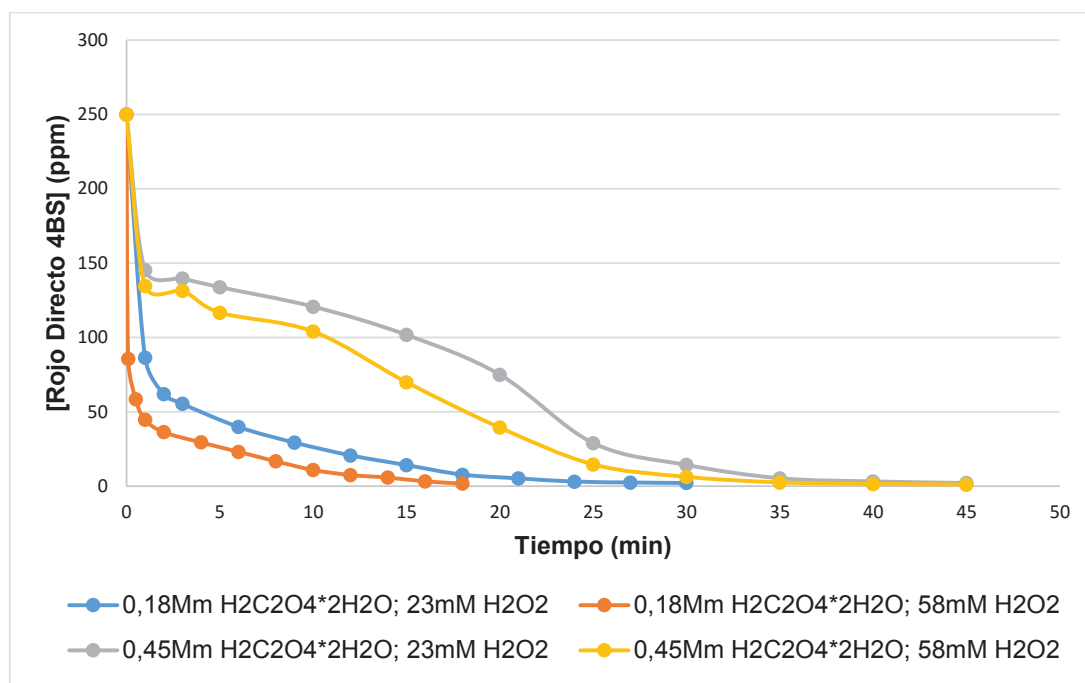


Figura 3.8. Degradación del colorante Rojo Directo 4BS al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” con 0,18 mM de sulfato ferroso heptahidratado

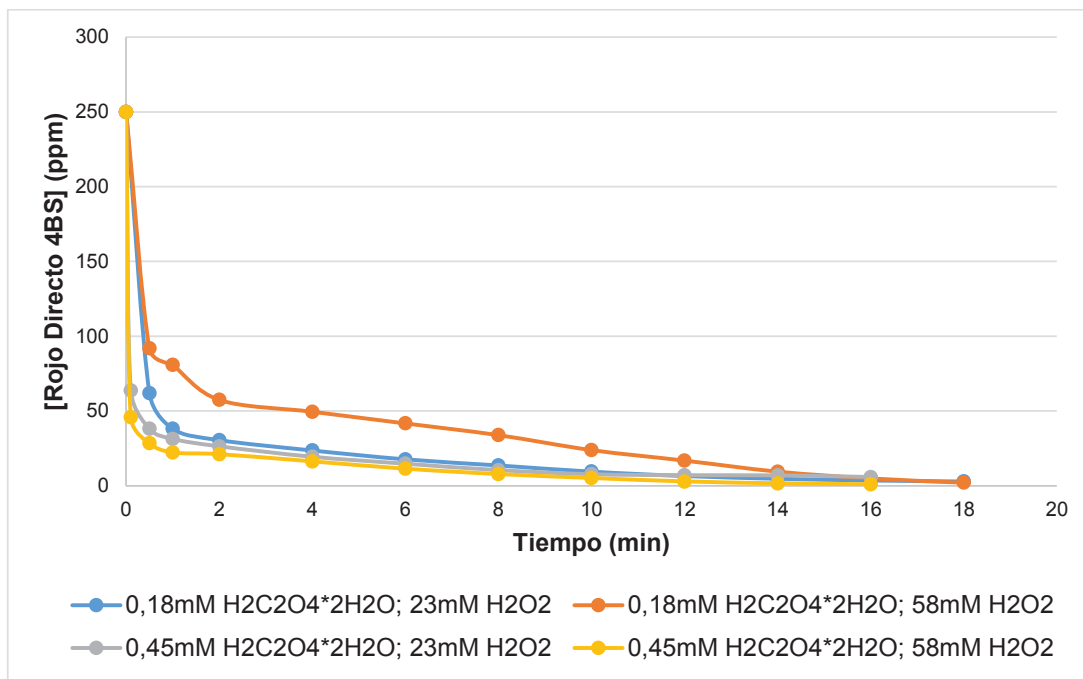


Figura 3.9. Degradación del colorante Rojo Directo 4BS al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” con 0,45 mM de sulfato ferroso heptahidratado

También se puede destacar, que al aumentar la cantidad de sulfato ferroso de 0,18 mM (Figura 3.8) a 0,45 mM (Figura 3.9), acelera la degradación del colorante Rojo Directo 4BS porque aumentan las fuentes de Fe^{2+} disponibles para generar radicales hidroxilo.

En la Tabla 3.6, se presentan las constantes cinéticas obtenidas para cada prueba del diseño experimental empleado, para tratar una solución de 250 ppm de colorante Rojo Directo 4BS. Se puede apreciar que la mayor constante cinética alcanzada es de $0,1871 \pm 0,0078 \text{ min}^{-1}$, la cual se obtuvo con los niveles altos de las concentraciones de los reactivos, es decir, con concentraciones de 0,45 mM de sulfato ferroso heptahidratado, 0,45 mM de ácido oxálico dihidratado y 58 mM de peróxido de hidrógeno.

Tabla 3.6. Constantes cinéticas de pseudo primer orden respecto a la concentración de reactivos, para la degradación del colorante Rojo Directo 4BS al aplicar el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato

Nº ensayo	[FeSO ₄ ·7H ₂ O] (mM)	[H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	Constante de velocidad (min ⁻¹)
1	0,18	0,18	23	0,1327 ± 0,0199
2	0,18	0,18	58	0,1745 ± 0,0021
3	0,18	0,45	23	0,0915 ± 0,0061
4	0,18	0,45	58	0,1030 ± 0,0111
5	0,45	0,18	23	0,1702 ± 0,0035
6	0,45	0,18	58	0,1496 ± 0,0189
7	0,45	0,45	23	0,1353 ± 0,0063
8	0,45	0,45	58	0,1871 ± 0,0078

$\bar{X} \pm \sigma$ (n = 2)

Se realizó el análisis estadístico para determinar la influencia de los efectos de cada uno de los reactivos. El análisis de varianza se detalla en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Análisis de Varianza para constante cinética del colorante Rojo Directo 4BS

Fuente	Valor-P
A: Sulfato ferroso heptahidratado	0,0069
B: Ácido oxálico dihidratado	0,0233
C: Peróxido de hidrógeno	0,0656

En la Tabla 3.7, se puede observar que tienen un valor-P menor que 0,05 las concentraciones de sulfato ferroso heptahidratado y de ácido oxálico dihidratado, lo que indica que la influencia de los efectos de los dos reactivos, con un nivel de confianza del 95 %.

En este caso, el peróxido de hidrógeno no juega un papel principal en la degradación del colorante Rojo Directo 4BS, sin embargo, la mayor constante cinética obtenida fue de $0,1871 \pm 0,0078 \text{ min}^{-1}$, al utilizar los niveles altos de las concentraciones de los tres reactivos.

Del estudio de la cinética de cada uno de los colorantes, se pudo observar que el comportamiento del proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato depende principalmente del tipo de solución que se vaya a tratar. En general, fueron necesarias concentraciones altas de los reactivos en estudio para obtener una constante cinética superior, por lo tanto, las concentraciones seleccionadas para ensayos posteriores fueron las más altas en estudio, es decir, 0,45 mM de sulfato ferroso heptahidratado, 0,45 mM de ácido oxálico dihidratado y 58 mM de peróxido de hidrógeno.

Los resultados de las constantes cinéticas obtenidas en la degradación de los colorantes Azul Drimaren HF-RL, Amarillo Drimaren CL-2R y Rojo Directo 4BS son similares a otros estudios con procesos foto-Fenton modificados con ferrioxalato. Por ejemplo, en el estudio de los colorantes Reactive Brilliant Blue KN-R, Reactive Brilliant Red X-3B, y Acid Scarlet GR (azo) cuya concentración fue de 50 mg/L, mediante el proceso oxalato ferroso/H₂O₂/Uv-vis las constantes cinéticas de pseudo primer orden obtenidas fueron de 0,062, 0,1454 y 0,2045 min⁻¹, respectivamente (Dong et al., 2007, pp. 473-474).

Así mismo, Lucas et al. (2006) ensayaron dos procesos, el primero utilizando oxalato férrico/ H₂O₂/UV-C y oxalato férrico/ H₂O₂/luz solar para la degradación del colorante Reactive Black 5 (10⁻⁴ M); las constantes cinéticas obtenidas fueron de 0,0922 y 0,0772 min⁻¹, respectivamente (p. 625).

3.1.3 DETERMINACIÓN DEL NIVEL DE PH

Una vez fijadas las concentraciones de los reactivos en su nivel alto, se ensayaron tres valores de pH de 4, 5 y 6.

En las Figuras 3.10, 3.11 y 3.12 se presentan la degradación de las soluciones de los colorantes Azul Drimaren HF-RL, Amarillo Drimaren CL-2R y Rojo Directo 4BS, respectivamente en función de los tres valores de pH en estudio.

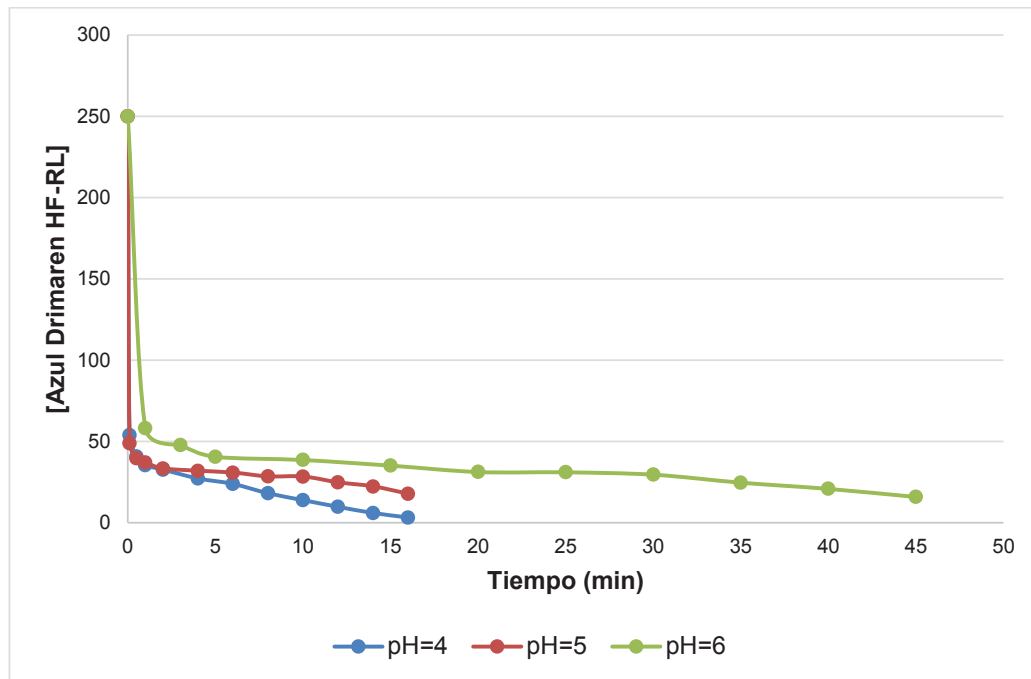


Figura 3.10. Degradación del colorante Azul Drimaren HF-RL al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” a diferentes valores de pH

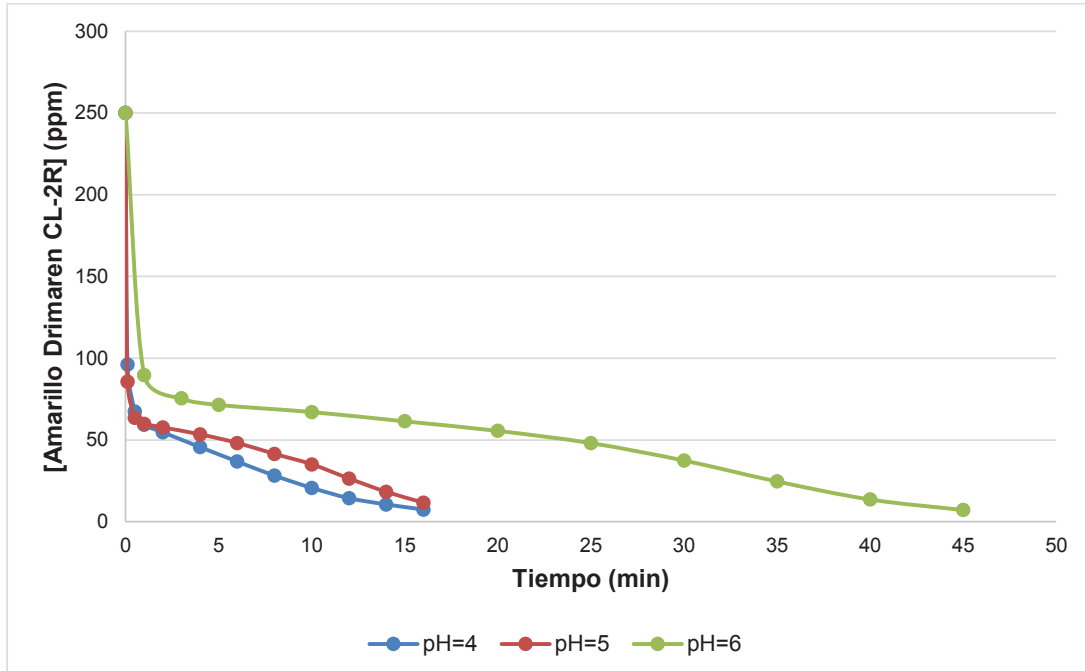


Figura 3.11. Degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” a diferentes valores de pH

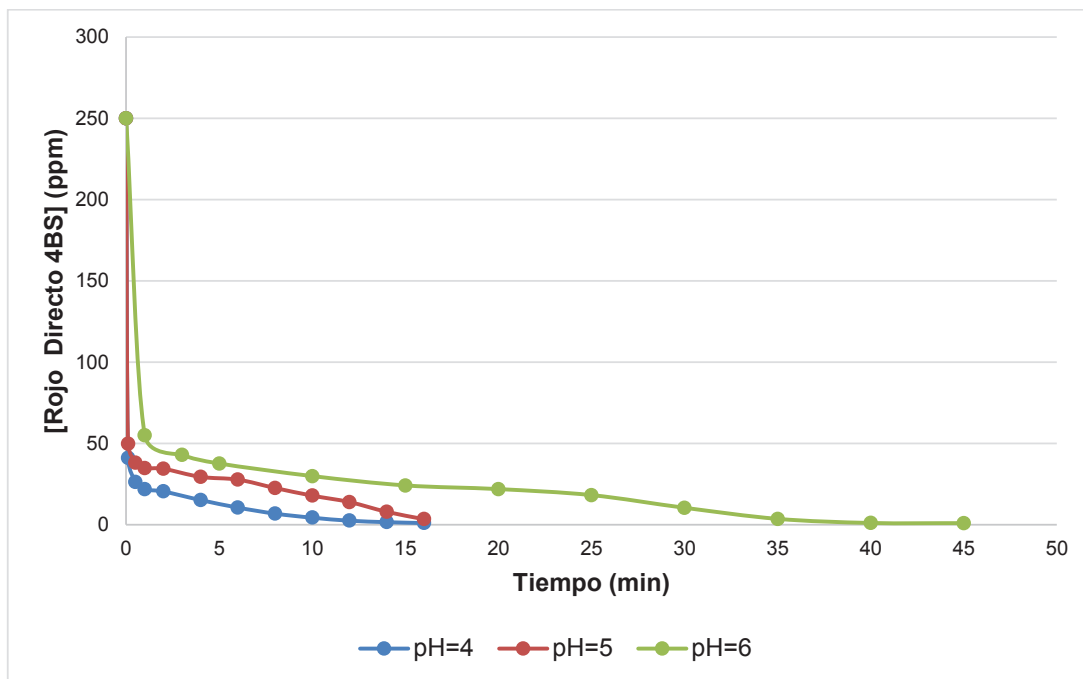


Figura 3. 12. Degradación del colorante Rojo Directo 4BS al aplicar el tratamiento foto-Fenton asistido con ferrioxalato en modalidad “batch” a diferentes valores de pH

Se puede observar en las Figuras 3.10, 3.11 y 3.12, que el color de las soluciones a los diferentes valores de pH, disminuyen a una mayor velocidad en la primera etapa del proceso, mientras que la segunda etapa se caracteriza por ser más lenta. En esta segunda etapa de degradación, la decoloración a pH igual a 6 se hace más lenta que a pH 4 o 5.

Este comportamiento se puede explicar porque el potencial de oxidación de los radicales hidroxilos decrece con el aumento del pH, y a un pH debajo de 2, el peróxido de hidrógeno puede permanecer estable formando $H_3O_2^+$. Por lo tanto, la cantidad de radicales hidroxilo disminuyó, y como resultado, la remoción de color también fue menor (Habib et al., 2012, p. 155).

Las constantes cinéticas obtenidas con cada uno de los valores de pH en estudio se ajustaron a una cinética de pseudo primer orden, y se presentan en la Tabla 3.8. Para los tres colorantes, la mayor constante cinética se obtuvo a un pH de 4, esto debido a que a valores de pH 5 y 6 ya empiezan a precipitar algunos compuestos de hierro, y este reactivo no se encuentra disponible o se agota más rápidamente

durante la reacción. Las constantes de velocidad obtenidas para un pH igual a 4 fueron de 0,1391, 0,1445 y 0,1821 min^{-1} para los colorantes Azul Drimaren HF-RL, Amarillo Drimaren CL-2R y Rojo Directo 4BS, respectivamente.

Tabla 3.8. Variación de la constante cinética de los colorantes con el pH de operación

pH	Constante de velocidad (min^{-1})		
	Azul Drimaren HF-RL	Amarillo Drimaren CL-2R	Rojo Directo 4BS
4	0,1391 \pm 0,0137	0,1445 \pm 0,0258	0,1821 \pm 0,0103
5	0,0477 \pm 0,0087	0,1005 \pm 0,0046	0,1046 \pm 0,0132
6	0,0235 \pm 0,0058	0,0443 \pm 0,0193	0,0489 \pm 0,0106

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

De los análisis de medias, realizado en el programa StatGraphics Centurion XI para los tres colorantes (Figuras AII.3, AII.4 y AII.5) se determinó que si existieron diferencias significativas entre todos los valores de pH para los colorantes Amarillo Drimaren CL-2R y Rojo Directo 4BS, sin embargo, para el colorante Azul Drimaren HF-RL, hay diferencias significativas entre el pH de 4 y el de 5, y entre los valores de pH de 5 y 6 no existieron diferencias significativas.

Por tanto, para maximizar el valor de la constante cinética es necesario regular el pH de las soluciones a 4 en el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato.

Las condiciones fijadas al término de este estudio, se presentan en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Condiciones de operación del proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato

Parámetro	Valor
Concentración de sulfato ferroso heptahidratado (mM)	0,45
Concentración de ácido oxálico dihidratado (mM)	0,45
Concentración de peróxido de hidrógeno (mM)	58
pH	4

3.2 DETERMINACIÓN DEL TIPO DE PROCESO FOTO-FENTON QUE LOGRE LA MAYOR REDUCCIÓN DE DQO, COLOR REAL Y COT DE UN EFLUENTE TEXTIL

3.2.1 CARTAS DE CONTROL DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS DEL EFLUENTE TEXTIL

En las Figuras 3.13, 3.14 y 3.15, se presentan las cartas de control de los parámetros fisicoquímicos: DQO, color real y sólidos totales, en los cuales se muestra la variabilidad de dichos parámetros en muestras tomadas durante los meses de junio y julio del año 2015.

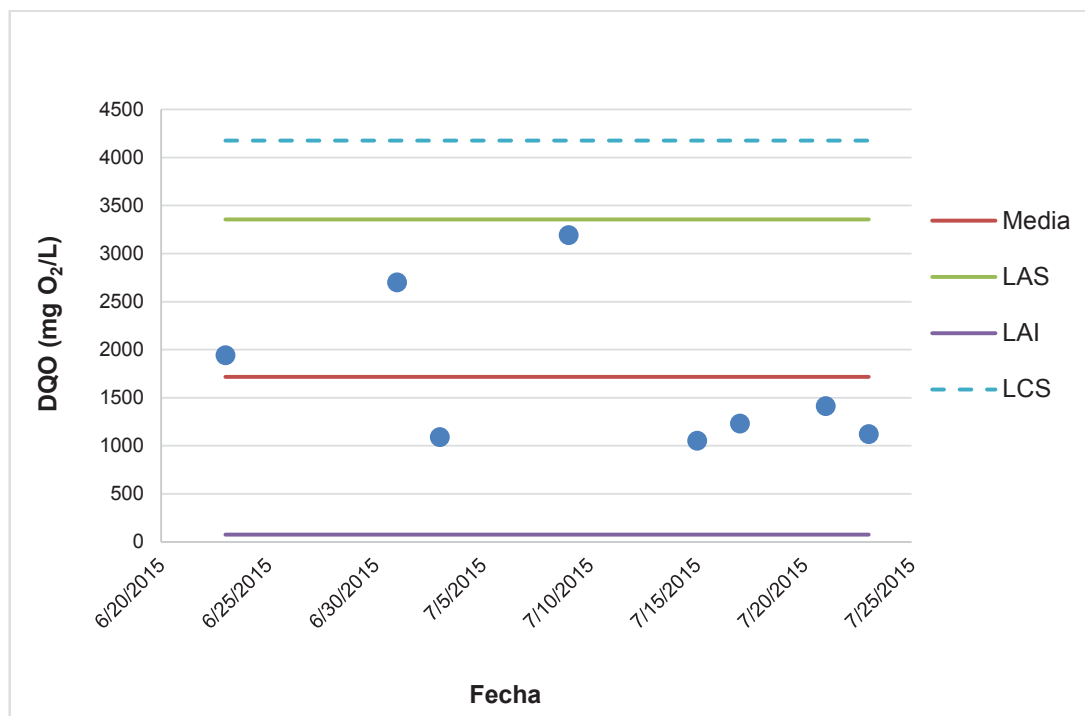


Figura 3.13. Carta de control de DQO del efluente de una industria textil

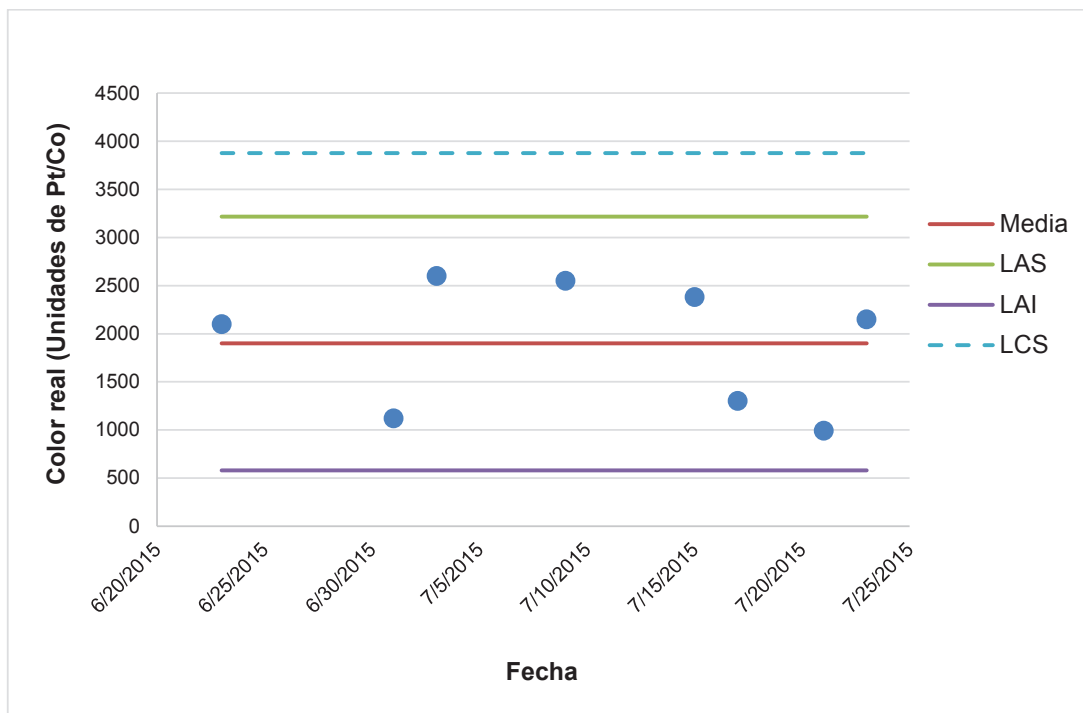


Figura 3.14. Carta de control de color real del efluente de una industria textil

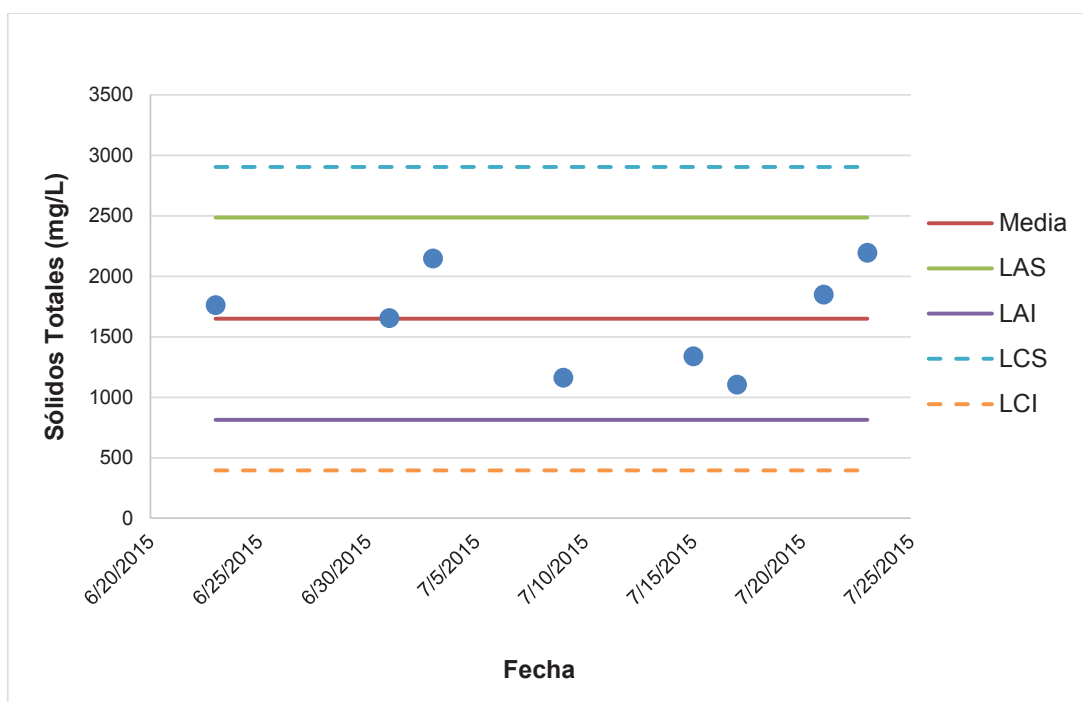


Figura 3.15. Carta de control de sólidos totales del efluente de una industria textil

En las Figuras 3.13, 3.14 y 3.15 se evidencia que no hay variaciones significativas en los parámetros DQO, color real y sólidos totales en el efluente textil, porque estos se mantuvieron dentro de los límites de alarma superior (LAS) e inferior (LAI) durante todo el tiempo de muestreo. Los procesos realizados en la fábrica textil son continuos las 24 h. al día y la carga contaminante de sus efluentes no se ven influenciada con el día de muestreo. Por lo tanto, fue posible tomar tres muestras compuestas representativas en días aleatorios para su tratamiento con los procesos en estudio.

3.2.2 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL EFLUENTE TEXTIL

Se tomaron tres muestras compuestas representativas del efluente de una empresa textil durante los meses de noviembre y diciembre. El valor promedio de los valores contemplados en el análisis fisicoquímico de las mismas, se presentan en la Tabla 3.10.

Como se observa en la Tabla 3.10, los valores de color real, DBO_5 , DQO, sólidos suspendidos y tensoactivos del efluente textil no cumplen con la normativa ambiental vigente para descarga de efluentes a un cuerpo de agua dulce (Resol. 002. Norma técnica del Distrito Metropolitano de Quito). La alta carga orgánica del efluente se debe a la variedad de procesos realizados en la fábrica textil, por la gran cantidad de agua, colorantes y aditivos usados. La relación de biodegradabilidad del efluente (DBO_5/DQO) es de 0,33, la cual indica que el efluente es poco biodegradable y tiene una naturaleza inorgánica por lo que no es adecuado un tratamiento biológico (Lombardero, 2009, p. 209).

Tabla 3.10. Análisis fisicoquímico de las muestras del efluente de una industria textil

Parámetro	Expresado como	Unidades	Valor promedio	Límite máximo permisible Cuerpo de agua dulce*	Cumple norma
Caudal	Q	m ³ /día	227,11±20,046	-	-
Carbono Orgánico Total	COT	mg C/L	281,22±48,38	-	-
Color real		Unid. Pt/Co	1 611,67±718,06	Inapreciable en dilución: 1/20	NO
Demanda Bioquímica de Oxígeno	DBO ₅	mg O ₂ /L	413,33±150,11	100	NO
Demanda Química de Oxígeno	DQO	mg O ₂ /L	1 248,33±424,39	160	NO
Potencial de Hidrógeno	pH		7,70±0,15	6-9	SI
Sólidos disueltos	SD	mg/L	1 083,00±341,03	-	-
Sólidos totales **	ST	mg/L	1 227,00±430,50	1 600	SI
Sólidos suspendidos	SS	mg/L	138,00±84,02	80	NO
Temperatura (in situ)		°C	30,31±3,51	<35	SI
Tensoactivos	Substancias activas al azul de metileno	mg/L	2,27±1,00	0,5	NO

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

*MDMQ, 2014, pp. 24-25

** Ministerio del Ambiente, 2015, p. 22

3.2.3 APLICACIÓN DE PROCESOS FOTO-FENTON

Para la selección del proceso foto-Fenton más eficiente, se determinó la disminución de los parámetros DQO, color real y COT del efluente textil.

En la Figura 3.16 se presenta los porcentajes de remoción de la DQO del efluente textil en función del tiempo, para los procesos foto-Fenton tradicional y foto-Fenton modificado con ácido oxálico.

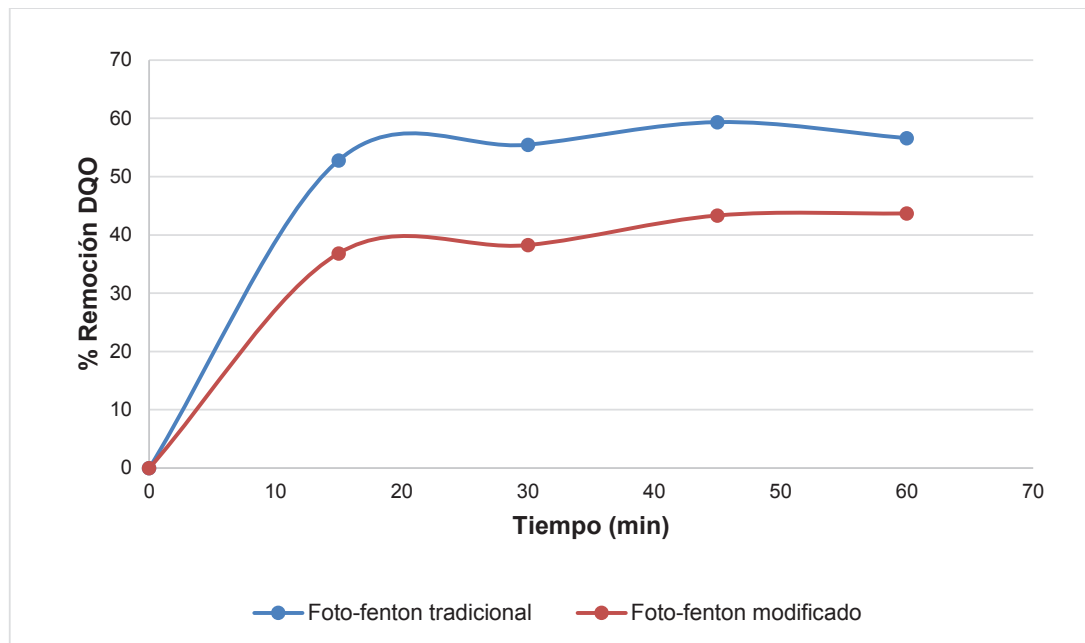


Figura 3.16. Comparación del parámetro % remoción de DQO entre los procesos foto-Fenton al ser aplicados a un efluente textil

Con el proceso foto-Fenton modificado con ácido oxálico el porcentaje de remoción de DQO fue mayor que con el proceso foto-Fenton tradicional, bajo las mismas condiciones de concentraciones de sulfato ferroso heptahidratado y peróxido de hidrógeno. La remoción lograda por el proceso foto-Fenton modificado al término de 1 hora de tratamiento fue de 56,58 % mientras que con el proceso foto-Fenton tradicional fue de 43,68 %. Por lo tanto, se evidenció el efecto positivo del uso del ácido oxálico para formar complejos oxalato-ferroso y acelerar el proceso foto-Fenton tradicional.

Sin embargo, mejores resultados del proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato se obtuvieron a los 45 min, el porcentaje de reducción de DQO fue de 59,33 %.

El análisis de dichos procesos en el programa StatGraphics Centurion XI permitió determinar que si hubo diferencias significativas entre los procesos para la remoción de DQO con un 95 % de confianza, pues el valor-P fue menor a 0,05. Este análisis se detalla en la Tabla 3.11 y en la Figura AII.6. Con el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato, la remoción de DQO fue significativamente mayor. Además, el tiempo también representó una variable significativa, pues a mayor tiempo de tratamiento, mayor fue la remoción de DQO alcanzada.

Ocurre el mismo comportamiento en la remoción de DQO que en la remoción de color de las soluciones sintéticas. Existe una mayor degradación de contaminantes al inicio de la reacción, debido a una mayor cantidad de agentes oxidantes.

Con el fin de maximizar la remoción de DQO, en el análisis estadístico, se sugiere utilizar el proceso foto-Fenton modificado, durante un tiempo de 43,83 min, ya que después de este tiempo, hay una disminución en la remoción de DQO.

Tabla 3.11. Análisis de Varianza para % remoción de DQO

Fuente	Valor-P
Tiempo	0,0000
Tipo de proceso foto-Fenton	0,0349

En la Figura 3.17 se presentan los porcentajes de remoción de color real para los procesos foto-Fenton modificado, y foto-Fenton tradicional. Se puede notar que existe una mayor diferencia entre los procesos en estudio, siendo mayor la remoción con el proceso foto-Fenton modificado, logrando un 84,7 % de remoción en comparación con el proceso foto-Fenton tradicional en el cual se logró un 33,26 % de remoción de color en una hora de tratamiento.

La remoción de color se relaciona con la remoción de los grupos funcionales que imparten color al efluente, como los grupos azo, sin embargo, no necesariamente se da una degradación completa o mineralización del agua residual (Ay, Catalkaya y Kargi, 2009, p. 233)

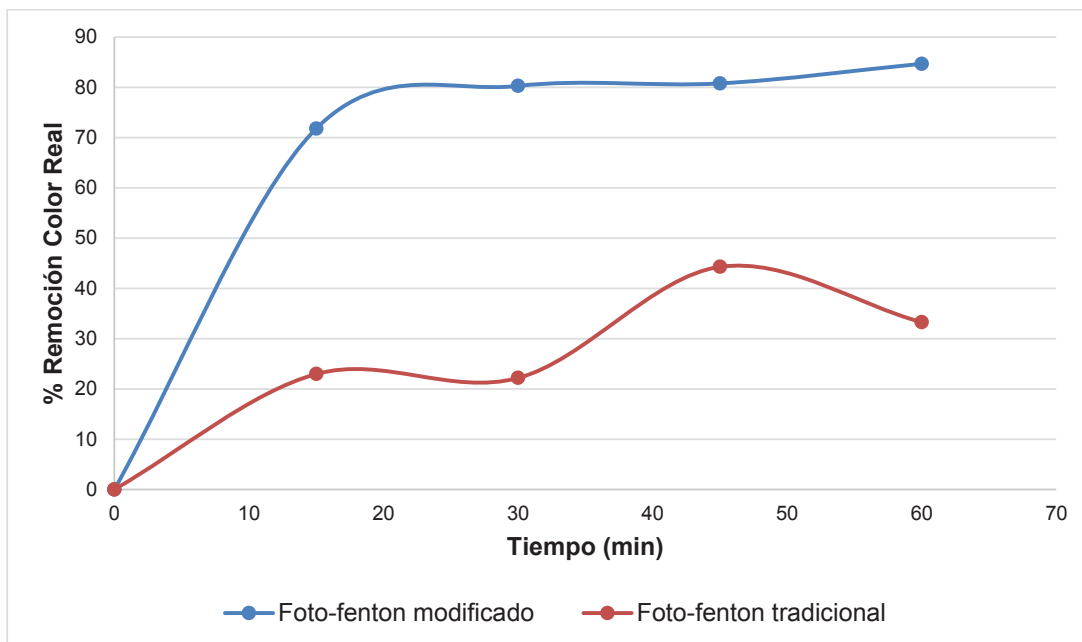


Figura 3.17. Comparación del parámetro color real entre los procesos foto-Fenton al ser aplicados a un efluente textil

La remoción del color real presenta una tendencia similar a la remoción de color en las soluciones sintéticas, en donde la degradación se da en dos etapas, la primera que es más rápida, seguida de una etapa más lenta de degradación.

El porcentaje de color que se removió fue del 84,7 % en una hora de tratamiento. Similares resultados obtuvieron Tripathi y Chaudhuri (2004), al tratar un efluente textil sintético, el porcentaje de decoloración fue del 83 % (p. 502).

El análisis en el programa StatGraphics Centurion XI se presenta en la Tabla 3.12 en la cual se detallan los valores-P para el tiempo y el tipo de proceso foto-Fenton utilizado. De igual manera, el tiempo y el tipo de proceso foto-Fenton tienen valores-P menores a 0,05 lo que significa que son parámetros estadísticamente significativos. En la figura All.7 se evidencia también que el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato es la opción más adecuada para maximizar el porcentaje de remoción de color real en el efluente. Del análisis en el programa, también se obtiene que el tiempo óptimo del tratamiento es de 50,27 min.

Tabla 3.12. Análisis de Varianza para % remoción de color real

Fuente	Valor-P
Tiempo	0,0014
Tipo de proceso foto-Fenton	0,0048

En la Figura 3.18 se observan los porcentajes de remoción de COT versus el tiempo. El porcentaje obtenido con el proceso foto-Fenton modificado fue de 38,3 %, mientras que para el proceso foto-Fenton tradicional fue de 16,4 % en un tiempo de una hora de tratamiento

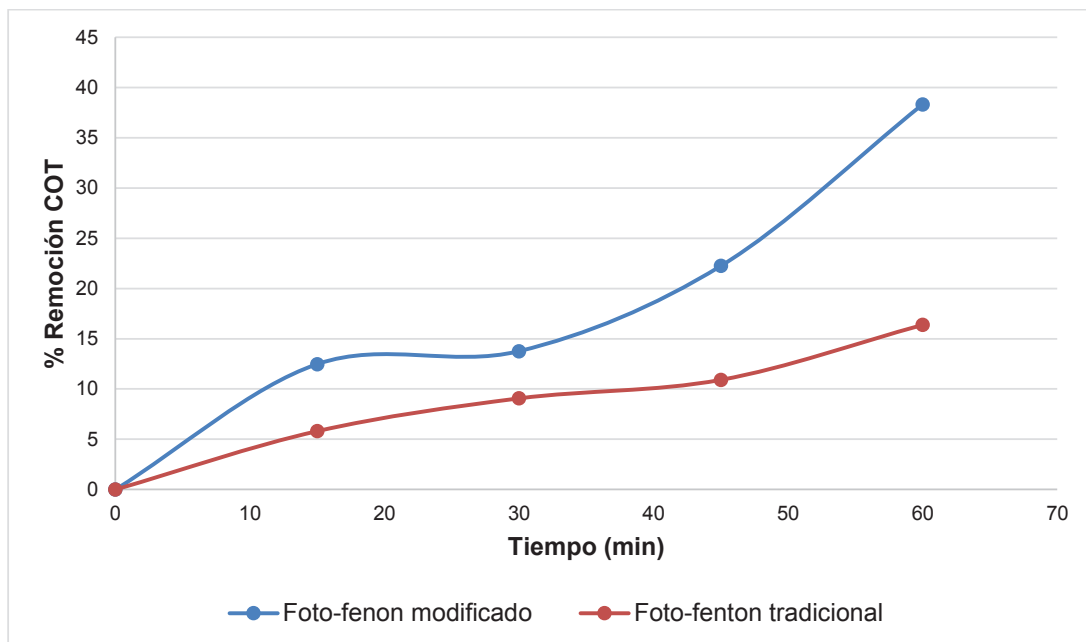


Figura 3.18. Comparación del parámetro COT entre los procesos foto-Fenton al ser aplicados a un efluente textil

El proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato resultó ser 2,33 veces más rápido en la degradación del COT que el proceso tradicional. Esto concuerda con el trabajo realizado por Kwan et al., 2004, los cuales investigaron la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético mediante dos procesos: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y oxalato ferroso/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Al comparar las fracciones finales del herbicida, tuvieron como resultados, que el proceso foto-Fenton modificado con oxalato ferroso, logró la degradación 20 min antes que el foto-Fenton tradicional, con una velocidad 2,75

veces mayor. Esto se dio probablemente porque los complejos de hierro-oxalato (incluyendo $\text{Fe}^{2+}\text{C}_2\text{O}_4$ y $\text{Fe}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$) son compuestos altamente fotosensibles y reaccionan mucho más rápidamente y eficazmente en la generación de radicales hidroxilo con H_2O_2 y UV que si el Fe^{2+} no estuviera complejado p. 4 216.

Sin embargo, el COT resultó más difícil de degradar en comparación con el DQO y el color real del efluente. El porcentaje de reducción de COT representa el grado de mineralización del efluente.

La decoloración de un efluente no siempre resulta en una completa degradación a CO_2 y H_2O . Durante la degradación del efluente se pueden formar compuestos orgánicos no coloreados, los cuales contribuyen a la medida del COT, pero no en la medida de color. La Ecuación 1.10 resulta en la remoción del color, mientras que la Ecuación 1.11 indica la remoción de COT o la mineralización del efluente. En la decoloración, los grupos azo son removidos del efluente, sin una remoción significativa de COT. En la mineralización, el efluente textil es degradado a CO_2 y H_2O (Ay, Catalkaya y Kargi, 2009, p. 234)

Por lo tanto, para una mayor mineralización del efluente hubieran sido necesarias dosis más altas de los reactivos en estudio, porque seguramente estuvieron por debajo de las concentraciones necesarias para lograr una completa mineralización.

El porcentaje de remoción de COT con el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato fue de 38,3 % cercano al porcentaje de reducción de COT del colorante reactivo Black 5 por ensayos realizados por Lucas et al. (2007) el porcentaje de reducción de COT fue de 29,6 % en una hora de tratamiento, y a un pH de 5 (p. 628).

El análisis estadístico realizado en el programa StatGraphics Centurion XI, presentado en la Tabla 3.13 y en la Figura All.8 muestra que el tipo de proceso foto-Fenton no presentó diferencias significativas en la remoción de COT porque el valor-P es mayor a 0,05; pero el tiempo del tratamiento si tuvo un efecto positivo en la remoción, de modo que para maximizar el porcentaje de remoción de COT, se

recomienda que el proceso a utilizar sea el foto-Fenton modificado, con un tiempo de tratamiento de 1 hora.

Tabla 3.13. Análisis de Varianza para % remoción de COT

Fuente	Valor-P
Tiempo	0,0079
Tipo de proceso foto-Fenton	0,1625

El proceso seleccionado para el tratamiento del efluente textil fue el foto-Fenton asistido con ferrioxalato y el tiempo de tratamiento se estableció en 45 min debido a que, de los parámetros analizados, solo el DQO está normado, y se requiere disminuir este parámetro lo más posible.

El sistema foto-Fenton modificado, permitió parcialmente la degradación de compuestos aromáticos, generando un agua residual con una mayor biodegradabilidad y con una menor cantidad de componentes tóxicos para que sea asimilada por los microorganismos en el proceso biológico. Posteriormente, el proceso biológico fue usado para remover el resto de los compuestos orgánicos

La biodegradabilidad alcanzada durante ese tiempo fue de 0,59, lo que significa que el efluente se convirtió en biodegradable, haciendo posible el tratamiento biológico posterior. En la Figura 3.19 se observa el aumento en la biodegradabilidad del efluente durante el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato.

La biodegradabilidad alcanzada por el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato tiene un comportamiento similar a la biodegradabilidad alcanzada con el proceso foto-Fenton tradicional reportado por Ghaly, Härtel y Haseneder (2009) para tratar un efluente textil, obtuvieron un aumento en la biodegradabilidad del efluente, el cual llegó a un valor de 0,7 en una hora de tratamiento. (p. 420).

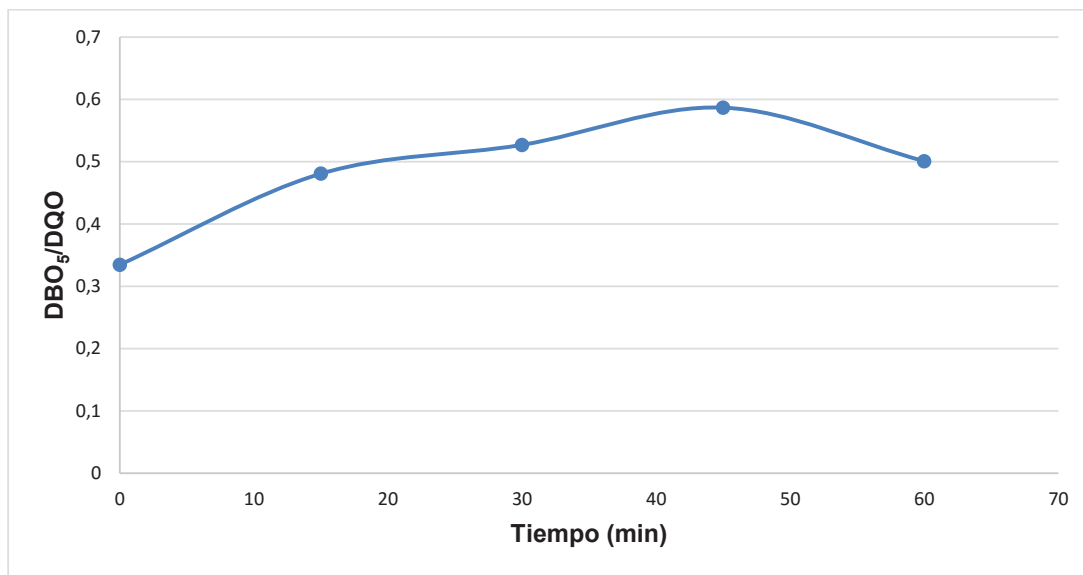


Figura 3.19. Relación de biodegradabilidad del efluente textil tratado mediante foto-Fenton asistido con ferrioxalato

El aumento en la biodegradabilidad se debe a la formación de compuestos con estructuras menos complejas, conocidas como ácidos carboxílicos, los cuales son más fácilmente reconocidos y degradados por las bacterias (Vedrenne et al., 2012, p. 299).

Se comprobó, por lo tanto, la capacidad de los procesos foto-Fenton para degradar los compuestos recalcitrantes y convertirlos en compuestos más fáciles de ser consumidos por microorganismos.

En la Tabla 3.14 se reportan los valores finales del efluente textil al ser tratado por el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato durante un tiempo de 45 min.

Como se observa en la Tabla 3.14 los valores finales de los parámetros medidos, no lograron el cumplimiento de la normativa ambiental vigente, sin embargo, se puede apreciar, que el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato, logro una efectiva reducción de tensoactivos en el efluente, logrando el 70,04 % de remoción.

Tabla 3.14. Resultados del análisis fisicoquímico de las muestras del efluente luego de ser tratado con el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato a los 45 min.

Parámetro	Unidades	Valor promedio	Límite máximo permisible Cuerpo de agua dulce*	Cumple norma	% Remoción
COT	mg C/L	218,63±93,97	-	-	22,26
Color real	Unid. Pt/Co	309,67±294,95	Inapreciable en dilución: 1/20	SI	80,79
DBO ₅	mg O ₂ /L	250,00±117,90	100	NO	39,52
DQO	mg O ₂ /L	517,30±329,50	160	NO	58,56
Sólidos disueltos	mg/L	566,55±72,05	-	-	47,69
Sólidos totales**	mg/L	852,67±265,51	1 600	SI	30,51
Sólidos suspendidos	mg/L	286,12±214,02	80	NO	-
Tensoactivos	mg/L	0,71±0,63	0,5	NO	70,04

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

* MDMQ, 2014, pp. 24-25

** Ministerio del Ambiente, 2015, pp. 21-22

3.3 EVALUACIÓN DEL PROCESO FOTO-FENTON SELECCIONADO CON UN PROCESO BIOLÓGICO ANAEROBIO PARA LA MAYOR REMOCIÓN DE LA CARGA CONTAMINANTE DE UN EFLUENTE TEXTIL

3.3.1 CONDICIONES PARA LA ESTABILIZACIÓN DEL REACTOR BIOLÓGICO ANAEROBIO

Para el acondicionamiento del reactor biológico anaerobio se determinaron las cantidades de fosfatos y nitratos que había en el efluente textil, los resultados fueron los siguientes: 17,1 mg NO³/L y 3,8 mg PO³/L. El DQO inicial que presentó el efluente fue de 1 420 mgO₂/L, por lo tanto, para cumplir con los requerimientos

nutricionales de DQO/N/P de 100/1,25/0,25, fue necesario agregar nitrógeno y fósforo en forma de nitrato de amonio y fosfato de sodio tribásico, para asegurar un adecuado desarrollo de los microorganismos. Se agregaron 49,82 mg/L de nitrato de amonio y 15,97 mg/L de fosfato de sodio tribásico.

Además, se reguló el pH del efluente textil mediante una solución buffer de fosfatos, para mantener el pH en un valor de 7,5. Esta solución buffer se compuso de 0,586 g/L de fosfato monosódico, 4,277 g/L de fosfato disódico y 0,023 g/L de fosfato trisódico.

Se procedió al arranque del reactor biológico de 1,3 L con una carga de 90 % del efluente textil crudo (sin tratamiento previo) y 10 % de inóculo proveniente del río Machángara. Se operó el reactor sin recirculación y se alimentó con un flujo del afluente de 1 mL/min, para que los microorganismos puedan multiplicarse y desarrollarse adecuadamente.

Se midió la DQO diariamente para observar el progreso en el acondicionamiento y estabilización de la biomasa en el reactor biológico. En la Figura 3.20 se presenta la gráfica de la disminución de la DQO en función del tiempo.

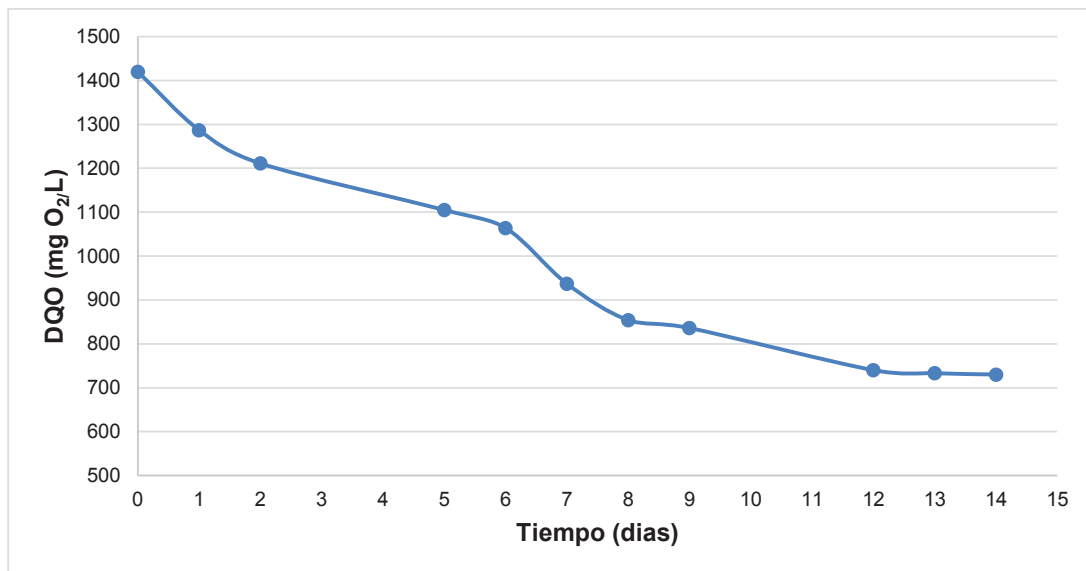


Figura 3.20. Estabilización del reactor biológico anaerobio

Como se observa en la Figura 3.20 el valor de la DQO disminuyó hasta que alcanzó el pseudo estado estacionario a los 13 días, por lo tanto, el acondicionamiento y desarrollo de la biomasa fue favorable. Además, se puede apreciar que hubo una buena afinidad de los microorganismos hacia el efluente textil, porque hubo consumo de materia orgánica desde el primer día de operación del reactor.

Después que el reactor biológico se estabilizó, se procedió a determinar las constantes cinéticas del proceso. Para ello se utilizó el efluente pretrado con foto-Fenton asistido con ferrioxalato, y se probaron diferentes flujos de alimentación al reactor biológico, lo que resultó en diferentes tiempos de residencia del efluente dentro del reactor biológico. Se determinaron sólidos suspendidos volátiles (SSV) y DBO₅. El análisis de estos parámetros permitió la determinación de las constantes cinéticas mediante el modelo cinético de Monod (Romero, 2001, p. 203).

En la Tabla 3.15 se detallan el tiempo de residencia, la cantidad de biomasa producida (SSV) y la DBO₅ del efluente a los diferentes flujos de alimentación al reactor biológico anaerobio.

Tabla 3.15. Datos de tiempo de residencia, SSV y DBO₅ en el reactor biológico anaerobio

Flujo de alimentación (mL/min)	Tiempo de residencia θ (min)	SSV X (mg/L)	DBO₅ efluente S (mg/L)
10	130	59	80
20	65	20	120
30	43	11	120
50	26	11	140

Con los datos de la Tabla 3.15 se obtuvieron los datos de la Tabla 3.16, necesarios para la determinación gráfica de las constantes cinéticas.

Tabla 3.16. Cálculos para la obtención de las constantes cinéticas

$\frac{1}{S} \left(\frac{mg\ DBO_5}{L} \right)^{-1}$	$\frac{1}{\theta} (min)^{-1}$	$\frac{S_0 - S}{X\theta} \left(\frac{mg\ DBO_5}{mg\ SSV \cdot min} \right)$	$\frac{X\theta}{S_0 - S} \left(\frac{mg\ SSV \cdot min}{mg\ DBO_5} \right)$
0,013	0,008	0,023	43
0,008	0,015	0,108	9
0,008	0,023	0,294	3
0,007	0,038	0,420	2

Con los valores reportados en la Tabla 3.16 se determinaron las constantes cinéticas mediante las gráficas 3.21. y 3.22. La Figura 3.21 se utilizó para la determinación de la tasa máxima de utilización del sustrato (k) y la constante de saturación del sustrato (K_s), mientras que la Figura 3.22 se utilizó para la determinación del coeficiente de producción de crecimiento (Y) y el coeficiente de respiración endógena (k_d) y la tasa máxima de crecimiento (μ_m).

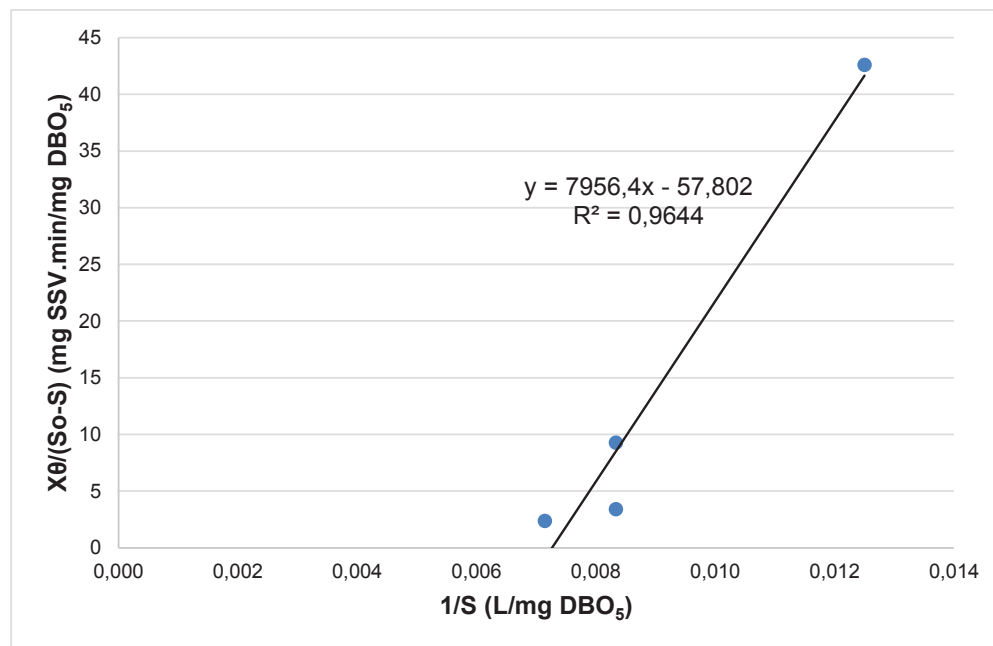


Figura 3.21. Gráfico para la obtención de las constantes cinéticas k y K_s durante el tratamiento biológico anaerobio del agua pretratada con el proceso fotocatalítico

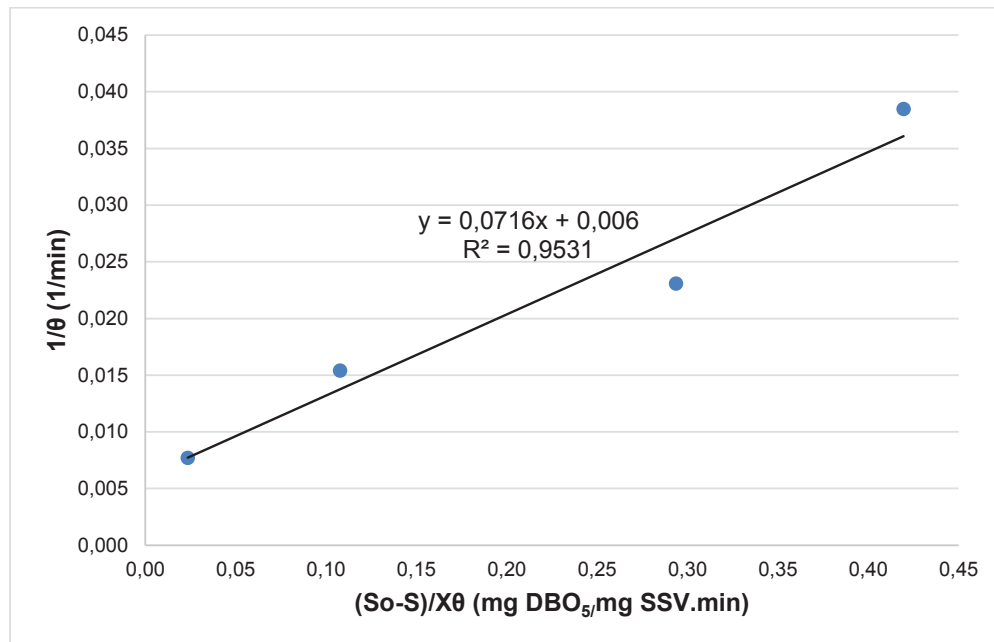


Figura 3.22. Gráfico para la obtención de las constantes cinéticas Y y k_d durante el tratamiento biológico anaerobio del agua pretratada con el proceso fotocatalítico

En las Figuras 3.21 y 3.22 se puede observar que los datos obtenidos se ajustan a una recta, cuyo R^2 es mayor a 0,95. Los valores experimentales de las constantes cinéticas k , K_s , Y , k_d y μ_m se reportan en la Tabla 3.17.

Tabla 3.17. Constantes cinéticas del proceso biológico anaerobio

Parámetro	Unidad	Valor
k	$\frac{mg\ DBO_5}{mg\ SSV \cdot min}$	0,017
	$\frac{mg\ DBO_5}{mg\ SSV \cdot día}$	24,910
K_s	$\frac{mg\ DBO_5}{L}$	137,650
Y	$\frac{mg\ SSV}{mg\ DBO_5}$	0,072
k_d	$\frac{1}{min}$	0,006
	$\frac{1}{día}$	8,640
μ_m	$\frac{1}{min}$	0,0012
	$\frac{1}{día}$	1,780

Las constantes cinéticas obtenidas son propias del sistema en estudio, es decir, de la cantidad de nutrientes contenidos en el efluente textil, del tipo de microorganismos utilizados para la generación de la biomasa, de la temperatura ambiental a la que se llevó a cabo el proceso y del flujo de alimentación del efluente. Estas constantes pueden ser utilizadas en al diseñar un reactor biológico anaerobio de lecho fijo a escala industrial, para tratar las aguas residuales de la industria textil en estudio, o de industrias textiles que presentes parámetros fisicoquímicos similares.

3.3.2 EVALUACIÓN DEL SISTEMA COMBINADO

Una vez estabilizado el reactor, se procedió a alimentarlo con tres flujos diferentes del efluente pretratado con el proceso fotocatalítico. El tratamiento biológico permitió la remoción del DQO del efluente con los tres flujos ensayados: 10, 20 y 30 mL/min. Los valores de DQO obtenidos para cada flujo de entrada al reactor biológico, se detallan en la Tabla 3.18, y en la Figura 3.23.

Tabla 3.18. DQO del efluente tratado con diferentes flujos en un reactor biológico anaerobio

Flujo (mL/min)	Tiempo de residencia (min)	DQO Promedio (mg O ₂ /L)
10	131,50	137,67 ± 63,85
20	65,75	190,00 ± 106,11
30	43,83	254,33 ± 142,14

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

Como se observa en la Tabla 3.18 y en la Figura 3.23, un menor flujo de alimentación o un mayor tiempo de residencia del efluente en el reactor, permitieron una mayor remoción de DQO. Sin embargo, el análisis estadístico realizado en el programa StatGraphics Centurion XI, presentado en la Figura All.9 mostró que no hubo diferencias significativas con el flujo de operación.

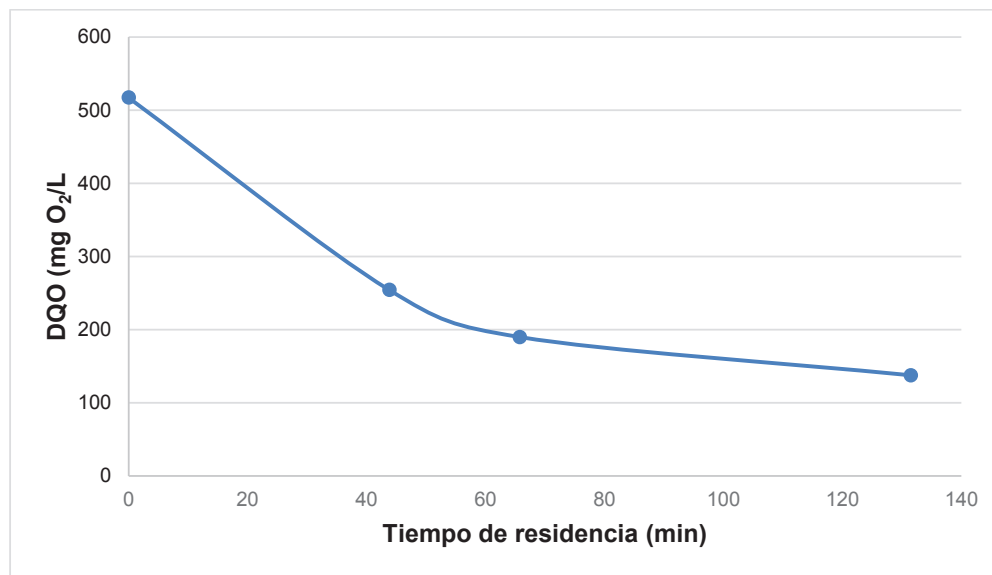


Figura 3.23. Variación de DQO del efluente con diferentes tiempos de residencia

El flujo de 10 mL/min, logró un valor de DQO de 137,67 mg O₂/L, el cual permitió el cumplimiento de la normativa ambiental, al utilizar los flujos de 20 y 30 mL/min el DQO no logró estar por debajo del límite máximo permisible. Por lo tanto, se seleccionó el menor flujo para la operación del reactor biológico anaerobio.

El resultado de los análisis fisicoquímicos del agua tratada mediante el proceso biológico con un flujo de 10 mL/min, se detallan en la Tabla 3.19.

En la Tabla 3.19 se puede observar que los parámetros DBO₅, DQO, y tensoactivos, lograron llegar a valores por debajo del límite máximo permisible de descarga a un cuerpo de agua dulce, sin embargo, tanto los sólidos totales, como los sólidos suspendidos aumentaron en esta etapa del tratamiento. Esto se puede deber a que acarrearon sólidos procedentes de la biomasa del reactor. Se recomienda, por lo tanto, la utilización de un sistema de filtración luego del proceso biológico, para la disminución de estos parámetros al final del proceso.

Además, la relación de biodegradabilidad aumentó hasta un valor de 0,63 durante el proceso, este hecho indica que los compuestos orgánicos solubles e insolubles

presentes en el efluente pretratado se mineralizaron y se transformaron en compuestos de cadenas sencillas, CO₂ y agua.

Tabla 3.19. Resultados del análisis fisicoquímico de las muestras del efluente luego de ser tratados con el proceso biológico anaerobio con un flujo de alimentación de 10mL/min

Parámetro	Unidades	Valor promedio	Límite máximo permisible cuerpo de agua dulce*	Cumple norma	% Remoción
Color real	Unid. Pt/Co	46,67 ± 15,95	Inapreciable en dilución: 1/20	SI	84,93
COT	mg C/L	116,78 ± 24,53	-	-	46,58
DBO ₅	mg O ₂ /L	86,67 ± 11,54	100	SI	65,33
DQO	mg O ₂ /L	137,67 ± 63,85	160	SI	73,39
Sólidos disueltos	mg/L	550,33 ± 62,98	-		2,86
Sólidos totales**	mg/L	1 420,67 ± 26,50	1 600	SI	-
Sólidos suspendidos	mg/L	870,33 ± 36,95	80	NO	-
Tensoactivos	mg/L	0,36 ± 0,32	0,5	SI	47,06

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

* MDMQ, 2014, pp. 24-25

** Ministerio del Ambiente, 2015, pp. 21-22

En la Tabla 3.20 se muestran los porcentajes de remoción del sistema combinado: foto-Fenton asistido con ferrioxalato y tratamiento biológico anaerobio.

Como se observa en la Tabla 3.20, el sistema que combina el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato, logró porcentajes de remoción iguales a un 97,10 % de color real, 58,47 % de COT, 79,03 % de DBO₅, 88,97 % de DQO, 49,18 % de sólidos disueltos y un 84,14 % de tensoactivos.

Tabla 3.20. Porcentajes de remoción del sistema combinado

Parámetro	Unidades	Valor inicial	Valor final	% Remoción
Color real	Unid. Pt/Co	1 611,67 ± 718,06	46,67 ± 15,95	97,10
COT	mg C/L	281,22 ± 48,38	116,78 ± 24,53	58,47
DBO ₅	mg O ₂ /L	413,33 ± 150,11	86,67 ± 11,54	79,03
DQO	mg O ₂ /L	1 248,33 ± 424,39	137,67 ± 63,85	88,97
Sólidos disueltos	mg/L	1 083,00 ± 341,03	550,33 ± 62,98	49,18
Sólidos totales	mg/L	1 227,00 ± 430,50	1 420,67 ± 26,50	-
Sólidos suspendidos	mg/L	138,00 ± 84,02	870,33 ± 36,95	-
Tensoactivos	mg/L	2,27 ± 1,00	0,36 ± 0,32	84,14

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

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

1. La degradación de los tres colorantes azoicos siguió una cinética de pseudo primer orden. Las constantes cinéticas fueron $0,1351 \pm 0,0167$; $0,1321 \pm 0,0065$ y $0,1871 \pm 0,0078 \text{ min}^{-1}$ para los colorantes Azul Drimaren HF-RL, Amarillo Drimaren CL-2R y Rojo Directo 4BS, respectivamente.
2. Las concentraciones de los reactivos para la obtención de una mayor constante cinética, en la degradación de los colorantes azoicos, fueron 0,45 mM de sulfato ferroso heptahidratado, 0,45 mM de ácido oxálico dihidratado y 58 mM de peróxido de hidrógeno.
3. El pH de operación para el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato que permitió la obtención de una mayor constante cinética, para cada uno de los colorantes azoicos en estudio, fue 4.
4. El efluente textil de estudio no presentó variabilidad en los parámetros DQO, color real y sólidos totales durante un mes de muestreo. Las cartas de control elaboradas para dichos parámetros permitieron seleccionar muestras representativas del efluente.
5. Antes del tratamiento, el efluente textil se caracterizó por valores de COT de 281,22 mg C/L, color real de 1 611,67 Un. Pt-Co, DBO₅ de 413,33 mg O₂/L, DQO de 1 248,33 mg O₂/L, pH de 7,7, sólidos disueltos de 1 083,00 mg/L, sólidos totales de 1 227,00 mg/L, sólidos suspendidos de 138,00 mg/L, y tensoactivos de 2,27 mg/L.
6. El proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato resultó ser más eficiente que el proceso foto-Fenton tradicional, debido a que logró mayores porcentajes de

remoción de DQO (58,56 %), color real (80,79 %) y COT (22,26 %) del efluente textil, en un tiempo de tratamiento de 45 min.

7. La biodegradabilidad aumentó de 0,33 a 0,59 en un tiempo de 45 min de tratamiento, lo que permitió que se complementara posteriormente con un tratamiento biológico.
8. La estabilización del reactor biológico anaerobio con un inóculo del río Machángara demoró 13 días, al cabo de los cuales la DQO alcanzó un valor constante.
9. El proceso biológico anaerobio se realizó con un flujo de alimentación de 10 mL/min. Bajo esta condición, el porcentaje de remoción de DQO fue de 73,39 %. Además, se produjo una mayor mineralización del efluente, ya que se logró un 46,58 % de remoción de COT y la biodegradabilidad del agua pretratada mejoró de 0,59 a 0,63.
10. La combinación de los procesos foto-Fenton asistido con ferrioxalato y la oxidación biológica anaerobia permitió el cumplimiento de la normativa ambiental vigente de descarga de efluentes a un cauce de agua en los parámetros DQO (88,97 % remoción), color real (97,10 % de remoción) y tensoactivos (84,14 % de remoción), en un tiempo de tratamiento de 3 horas.

4.2 RECOMENDACIONES

1. Estudiar la dosificación continua de peróxido de hidrógeno durante el proceso foto-Fenton asistido con ferrioxalato, para evitar un posible efecto scavenger al inicio de la reacción, e impedir el cese de la reacción por agotamiento del reactivo.
2. Ensayar el parámetro COT en el estudio de los colorantes, para seleccionar las concentraciones de los reactivos con base en una mayor mineralización de cada uno de los colorantes.
3. Realizar el análisis económico de la implementación, puesta en marcha y operación del sistema combinado en la industria textil en estudio.
4. Probar un proceso foto-Fenton heterogéneo, para reducir la cantidad de catalizador utilizada en el proceso.
5. Probar otros agentes quelantes como el ácido cítrico, tartárico, EDTA, entre otros y evaluar sus efectos en el proceso foto-Fenton.
6. Determinar la influencia de cloruros y sulfatos sobre las constantes cinéticas de los colorantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agustina, T. E. (2012). AOPs: Application on dyes removal. *Wastewater Reuse and Management*. En Sanjay K. Sharma y Rashmi Sanghi (Eds.). *Wastewater Reuse and Mnagment*. (pp. 353-372). Jaipur. India. Springer
2. Ali, L., Alhassani, H., Karuvantevida, N., Rauf, M. A. y Ashraf, S. S. (2014). Efficient Aerobic Degradation of Various Azo Dyes by a Sphingomonas sp Isolated from Petroleum Sludge. *Bioremediation & Biodegradation*, 5(3), 1-10. doi:10.4172/2155-6199.1000223
3. APHA, AWWA, WEF. (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington D.C., Estados Unidos de América: American Public Health Association.
4. Ay, Filiz., Catalkaya, E. C. y Kergi, F. (2009). A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 230-236. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.027
5. Babu, B. R., Parande, A.K., Raghu, S. y Kumar, T. P. (2007). Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment. *The Journal of Cotton Science*. 11(3), 141-153. Recuperado de: <https://www.cotton.org/journal/2007-11/3/upload/jcs11-141.pdf> (Enero, 2016)
6. Chacón, M., Leal, M. y Bandala, E. (2002, octubre). *Tratamiento de agua residual proveniente de la Industria Textil mediante Fotocatálisis Solar*. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México. Recuperado de: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/ii-009.pdf>. (Julio, 2015)

7. Chica, O. Y., Galvis, N. F. y Madrid, J. (2007). *Recopilación de experiencias con foto-Fenton en el tratamiento de aguas*. Recuperado de: <http://goo.gl/hjiyLo> (Enero, 2016)
8. Clark, M. (2011). *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*. Recuperado de: <https://goo.gl/IVR61e> (Enero, 2016)
9. Domènech, X. y Peral, J. (2006). *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. Recuperado de: <https://goo.gl/oCis4j> (Julio, 2015)
10. Dong, X., Ding, W. Zhang, X. y Liang, X. (2007). Mechanism and kinetics model of degradation of synthetic dyes by UV-vis/H₂O₂/Ferrioxalate complexes. *Dyes and Pigments*, 74(1), 470-476. doi: 10.1016/j.dyepig.2006.03.008
11. Drumond, F., Rodrigues, G., Anastácio, E., Carvalho, J., Boldrin, M. y Palma, D. (2013). Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. En Melih Günay (Ed.). *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. (pp. 151-176). Intech. doi: 10.5772/53659
12. Fang, H., Wenrong, H. y Yuezhong, L. (2004). Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium. *Chemosphere*, 57(4), 293-301. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.06.036
13. Ferrer, J. y Seco, A. (2008). *Tratamiento de aguas: Tratamientos biológicos de aguas residuales*. Recuperado de: <https://goo.gl/tpqwQc> (Enero, 2016)
14. Flores, C. (2013). Dimensionamiento de un Sistema anaerobio para el tratamiento de aguas residuales domésticas rurales. Proyecto previo a la obtención del título de Ingeniera Química. Escuela Politécnica Nacional
15. Ghaly, M. Y., Härtel, G. y Hasendeder, R. (2009). Integrated coupled systems as biodegradability enhancement of textile wastewater by photo-Fenton

- process. *Afinidad LXVI*, 543(1), 420-428. Recuperado de: <https://goo.gl/x4m14X> (Febrero, 2016)
16. Habib, M. A., Ibrahim, I. M., Mahmood, A. J. y Ullah, M. R. (2012). Decolorization and mineralization of brilliant Golden yellow (BGY) by Fenton and photo-Fenton processes. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 6(14), 153-158. doi: 10.5897/AJPAC10.024
17. Herrera, J., González, O. y González, S. (2002, octubre). *Efecto de la Temperatura sobre la Fermentación Anaerobia de las Aguas Residuales Municipales*. En XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México, Recuperado de <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/ii-052.pdf>
18. Huang, Y. H., Tsai, S. T., Huang, Y. H. y Chen, C.Y. (2007). Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate system. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1), 382-388. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.10.083
19. IARC Monographs Working Group. (2010). General Introduction to the Chemistry of Dyes. En World Health Organization, *Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures* (pp. 55-67). Lyon. Francia: World Health Organization
20. Instituto Ecuatoriano de Normalización. (INEN). (2013). *Agua. Calidad del agua. Muestreo. Manejo y Conservación de muestras*. Recuperado de <http://normaspdf.inen.gob.ec/pdf/nte1/2169-1.pdf> (Julio, 2015)
21. Instituto Ecuatoriano de Normalización. (INEN). (2013). *Agua. Calidad del agua Técnicas de muestreo*. Recuperado de: <http://goo.gl/JK0Lts> (Julio, 2015)
22. Jović, M., Stanković, D., Manojlović, D., Anđelković, I., Milić, A., Dojčinović, B. y Roglić, G. (2013). Study of the Electrochemical Oxidation of Reactive

- Textile Dyes Using Platinum Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(1), 168-183. Recuperado de: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol8/80100168.pdf> (Febrero, 2016)
23. Kiran, S., Ali, S. y Ashger, M. (2013). Degradation and Mineralization of Azo Dye Reactive Blue 222 by Sequential Photo-Fenton's Oxidation Followed by Aerobic Biological Treatment Using White Rot Fungi. *Bull Environ Contam Toxicol*. 90. 208-215. doi: 10.1007/s00128-012-0888-0
24. Klemola, K. (2008). Textile Toxicity: Cytotoxicity and Spermatozoa Motility Inhibition Resulting from Reactive Dyes and Dyed Fabrics. *Kuopio University Publications C. Natural and Environmental Sciences*, 241(1), 1-67. Recuperado de: <http://goo.gl/uBwaO3> (Febrero, 2016)
25. Kwan, C. y Chu, W. (2004). A study of the reaction mechanisms of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by oxalate-mediated photooxidation. *Water Research*, 38(1), 4 213-4 221. doi: 10.1016/j.watres.2004.06.033
26. Li, F. B., Li, X. Z., Liu, C.S., Li, X.M. y Liu, T. X. (2007). Effect of Oxalate on Photodegradation of Bisphenol A at the Interface of Different Iron Oxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(3), 781-787. doi: 10.1021/ie0612820
27. Lombardero, J. L. (2009). *Manual para la formación en medio ambiente*. Recuperado de: <https://goo.gl/pNUHvx> (Febrero, 2016)
28. Lucas, M. S. y Peres, J. A. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71(1), 236-244. doi: 10.1016/j.dyepig.2005.07.007

29. Lucas, M. S. y Peres, J. A. (2007). Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes. *Dyes and Pigments*, 74(1), 622-629. doi: 10.1016/j.dyepig.2006.04.005
30. Machulek, A., Quina, F. H., Gozzi, F., Silva, V. O., Friedrich, L. C. y Moraes, J. E. F. (2012). Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. En Dr. Tomasz Puzyn (Ed.). *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update*. (pp. 271-292). Intech. doi: 10.5772/30995
31. Melgoza-Aleman, R. y Buitron, G. (2005). Biodegradación de Colorante Azul Disperso 79 en un Reactor Discontinuo Secuencial Bajo Ambientes Anaerobios/Aerobios. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*. 36. 1-6. Recuperado de: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181220525100> (Julio, 2015)
32. Metcalf y Eddy, Tchobanglous, G., Burton, F. L. y Stensel, H. D. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Recuperado de: <http://goo.gl/7CjxHD> (Febrero, 2016)
33. Ministerio del Ambiente. (2015). *Acuerdo Ministerial No. 97A Reforma del Texto Unificado de Legislación Secundaria*. Recuperado de: <http://suia.ambiente.gob.ec/acuerdos-ministeriales> (Enero, 2016).
34. Montaña, R. (2014). Diseño de la Planta de Tratamiento de Agua para una Empresa de Aglomerados mediante la combinación de Procesos de Sedimentación, Filtración, Ozonificación y Tratamiento Biológico. Proyecto previo a la obtención del título de Ingeniero Químico. Escuela Politécnica Nacional
35. Monteagudo, J. M., Durán, A., San Martín, I. y Aguirre, M. (2010). Catalytic degradation of Orange II in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process

- using a combined UV-A/C–solar pilot-plant system. *Applied Catalysis B*, 95(1), 120-129. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.12.018
36. Municipio del Distrito Metropolitano de Quito. (2014). *Resolución N° 0002-SA-2014*. Recuperado de: <http://goo.gl/YaXFmn> (Julio, 2015)
37. Núñez, L., García-Hortal, J. A. y Torrades, F. (2007). Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, 75(1), 647-652. doi: 10.1016/j.dyepig.2006.07.014
38. PROECUADOR. (2012). Análisis Sectorial de Textiles y Confecciones. Recuperado de: <http://goo.gl/NNTEmG> (Diciembre, 2015)
39. Ramalho, R. S. (2003). *Tratamiento de aguas residuales*. Recuperado de: <https://goo.gl/47kjTz> (Febrero, 2016).
40. Rao, D., Senthilkumar, R. Byrne, J. y Feroz S. (2012). *Wastewater Treatment: Advanced Processes and Technologies*. (1era. Ed.). Londres, Reino Unido: CRC Press.
41. Riaza, F., Manzano, M. y Quiroga J. (2007). Oxidación de azo-colorantes vía reacción foto-Fenton. Recuperado de: <http://www.inese.es/html/files/pdf/amb/iq/444/IQfeb12.pdf>. (Julio, 2015)
42. Rodrigues, C., Madeira, L. y Boaventura, R. (2013). Optimization and Economic Analysis of Textile Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52. 13 313–13 324. doi: 10.1021/ie401301h
43. Romero, J. (2001). *Tratamiento de Aguas Residuales, Teoría y Principios de Diseño*. Colombia: Escuela Colombiana de Ingeniería.

44. Rubio-Clemente, A., Chica, E. L. y Peñuela, G. A. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y Competitividad*, 16(2), 211-223. Recuperado de: <http://goo.gl/mXzArU> (Febrero, 2016).
45. Salas, G. (2010). Tratamiento por oxidación avanzada (Reacción Fenton) de aguas residuales de la industria textil. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 13(1), 30-38. Recuperado de: <http://goo.gl/Wd3pP1> (Diciembre, 2015)
46. Tokumura, M., Znad, H. y Kawase, Y. (2008), Decolorization of dark Brown colored coffee effluent by solar photo-Fenton reaction: Effect of solar light dose on decolorization kinetics. *Water Research*, 42(1), 4 665-4 673. doi: 10.1016/j.waters.2008.08.007
47. Tripathi, P. y Chaudhuri, M. (2004). Decolourisation of metal complex azo dyes and treatment of a dyehouse waste by modified photo-Fenton (UV-vis/ferrioxalate/H₂O₂) process. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 11(1), 499-504. Recuperado de: <http://goo.gl/vOea5V>
48. Tüfekci, N., Sivri, N. y Toroz, I. (2007). Pollutants of Textile Industry Wastewater and Assessment of its Discharge Limits by Water Quality Standards. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 7(1), 97-103. Recuperado de: <http://goo.gl/HrDoxr> (Enero, 2016)
49. Tunay, O., Kabdasli, I., Arslan-Alaton, I. y Olmez-Hanci, T. (2010). *Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters*. Londres, Reino Unido: IWA Publishing
50. Vedrenne, M., Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D., Frontana-Uribe, B. A., Hernandez-Esparza, M. y Andrés, J. M. (2012). A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: Toward an increased biodegradability of indigo dyed

wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 243(1), 292-301. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.10.032

51. Walters, A., Santillo, D. y Johnston, P. (2005). An Overview of Textiles Processing and Related Environmental Concerns. Recuperado de: <http://www.greenpeace.org/seasia/th/Global/seasia/report/2008/5/textile-processing.pdf> (Enero, 2016)
52. Wang, C., Liu, H. y Sun, Z. (2012). Heterogeneous Photo-Fenton Reaction Catalyzed by Nanosized Iron Oxides for Water Treatment. *International Journal of Photoenergy*, 2012 (1), 1-10. doi:10.1155/2012/801694
53. Zheng, H., Pan, Y. y Xiang, X. (2007). Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes. *Journal of Hazardous Material*, 141(1), 457-464. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.018

ANEXOS

ANEXO I

BARRIDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS DE LOS COLORANTES EN ESTUDIO

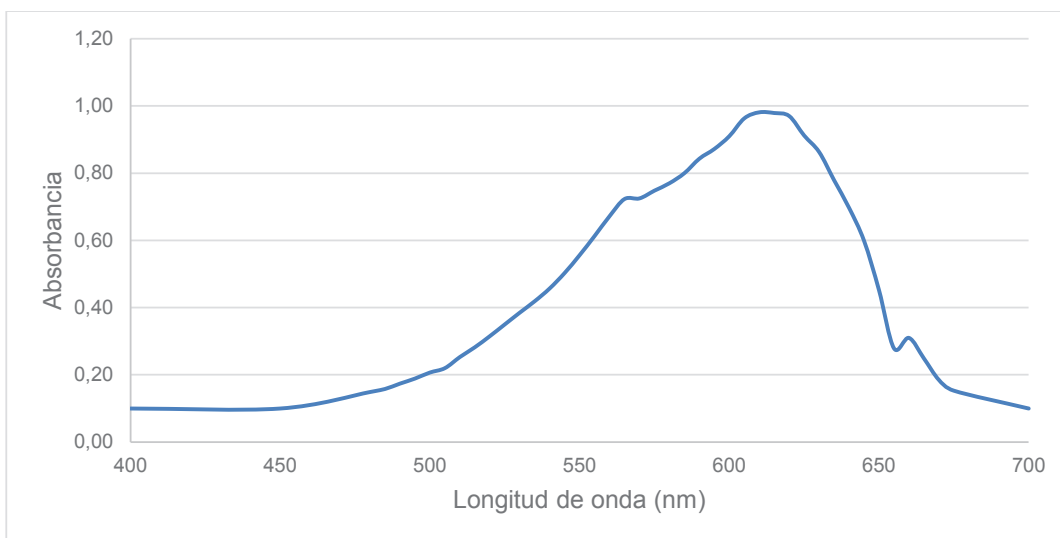


Figura AI.1. Barrido espectrofotométrico del colorante Azul Drimaren HF-RL

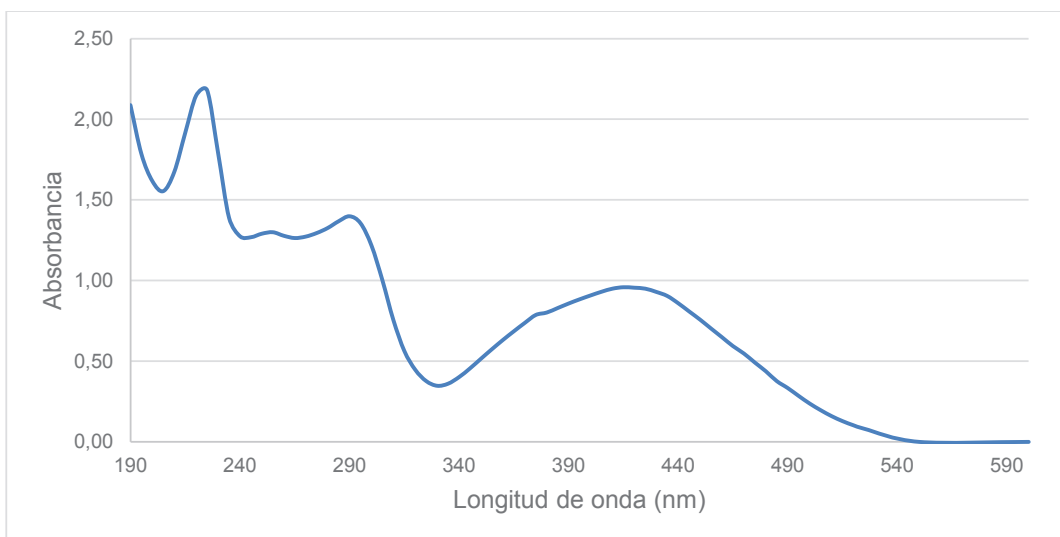


Figura AI.2. Barrido espectrofotométrico del colorante Amarillo Drimaren CL-2R

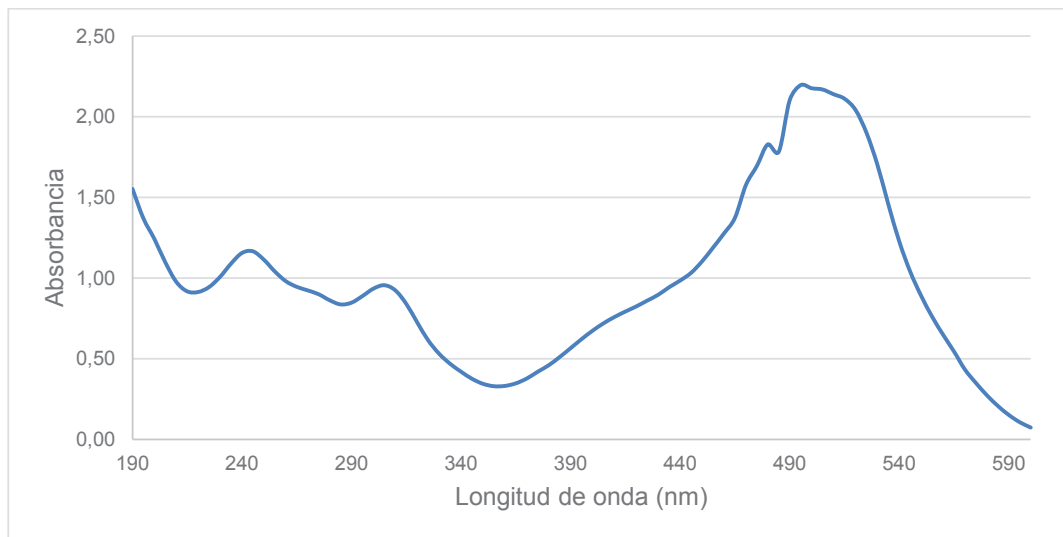


Figura A1.3. Barrido espectrofotométrico del colorante Rojo Directo 4BS

ANEXO II

ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

ANÁLISIS ESTADÍSTICOS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LAS SOLUCIONES SINTÉTICAS DE LOS COLORANTES

Efecto de las concentraciones de reactivos

Con el uso del software StatGraphics, se determinaron las diferencias significativas entre los niveles de experimentación con el 95 % de confianza. El efecto de los dos niveles de concentraciones de los tres reactivos usados en el sistema sobre la constante cinética, se detallan en los Diagramas de Pareto y las Gráficas de Efectos principales en los Anexos AIII.1 y AIII.2 para el colorante Amarillo Drimaren CL-2R.

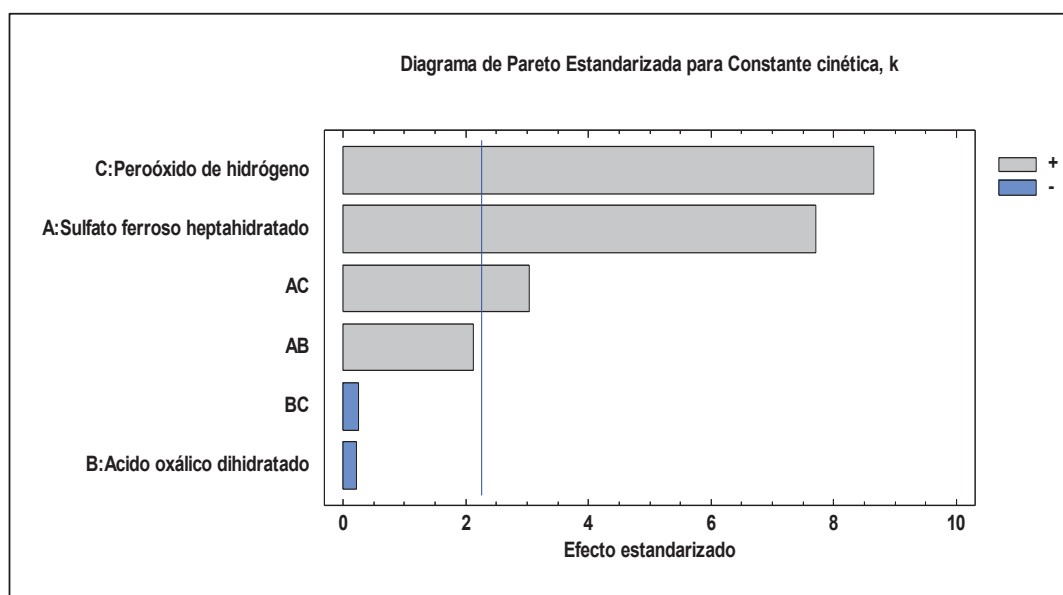


Figura AII.1. Diagrama de Pareto Estandarizada para constante cinética en la degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R

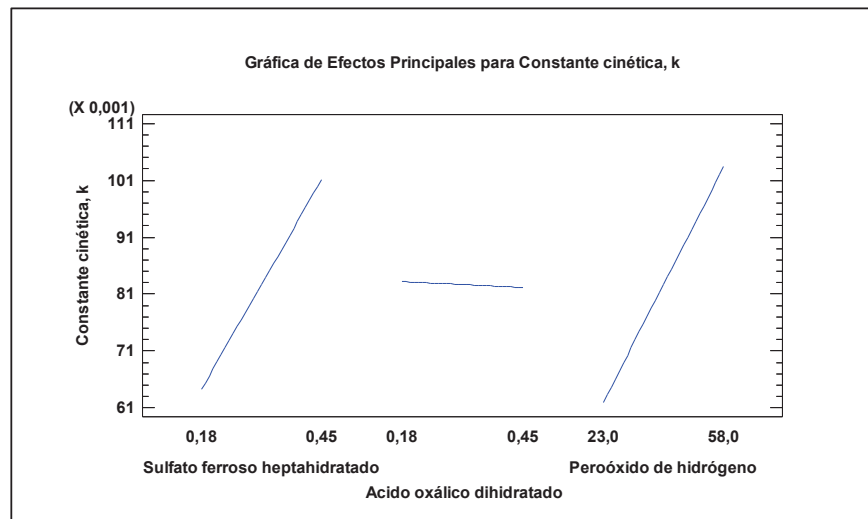


Figura AII.2. Gráfica de efectos principales para constante cinética en la degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R

Efecto del pH de operación

Con el uso del software StatGraphics, se determinaron las diferencias significativas en el efecto de los tres niveles de pH sobre la constante cinética. En las Figuras AIII.7., AIII.8. y AIII.9. se presentan las gráficas de medias del tratamiento de las soluciones de los colorantes Azul Drimaren HF-RL, Amarillo Drimaren CL-2R y Rojo Directo 4BS.

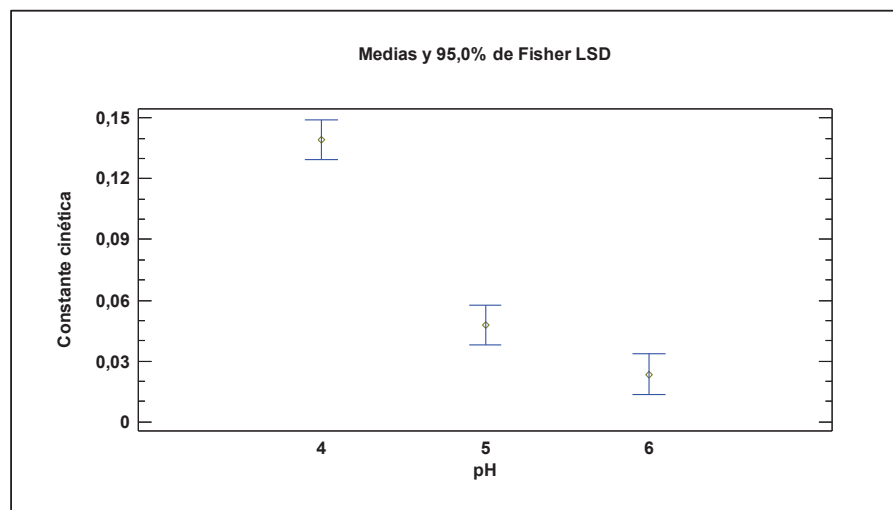


Figura AII.3. Gráfica de medias para constante cinética en la degradación del colorante Azul Drimaren HF-RL a diferentes valores de pH

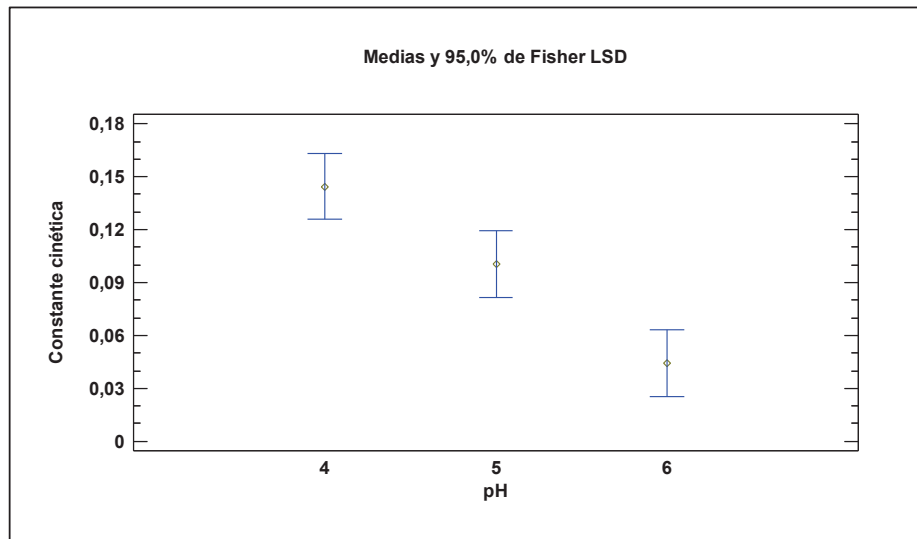


Figura AII.4. Gráfica de medias para constante cinética en la degradación del colorante Amarillo Drimaren CL-2R a diferentes valores de pH

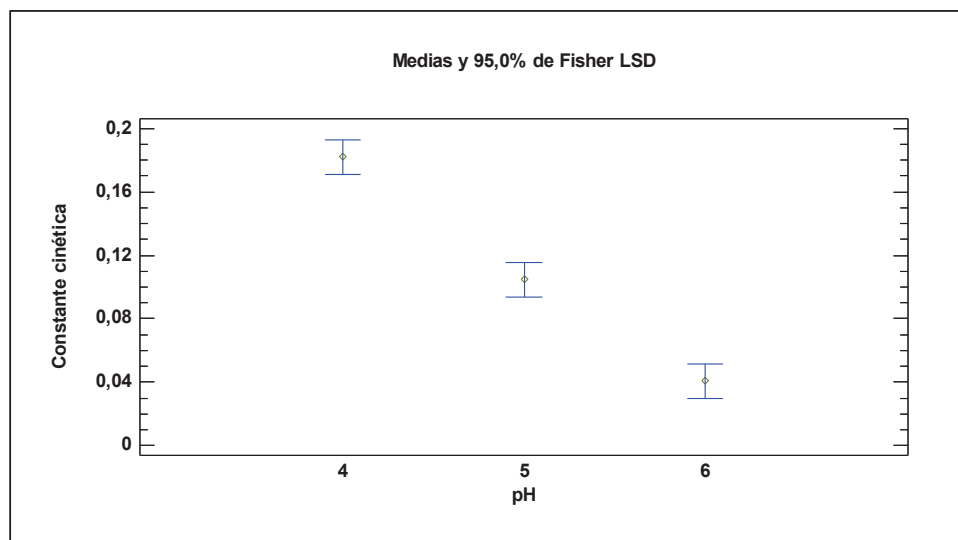


Figura AII.5. Gráfica de medias para constante cinética en la degradación del colorante Rojo Directo 4BS a diferentes valores de pH

ANÁLISIS ESTADÍSTICOS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON EL EFLUENTE TEXTIL

Análisis del tipo de proceso foto-Fenton

Con el uso del programa StatGraphics, se determinó el efecto del tipo de proceso foto-Fenton y el tiempo de tratamiento para la remoción de DQO, color real y COT del efluente textil. En las Figuras AII.6., AII.7. y AII.8 se presentan las gráficas de efectos principales para cada uno de los parámetros en estudio.

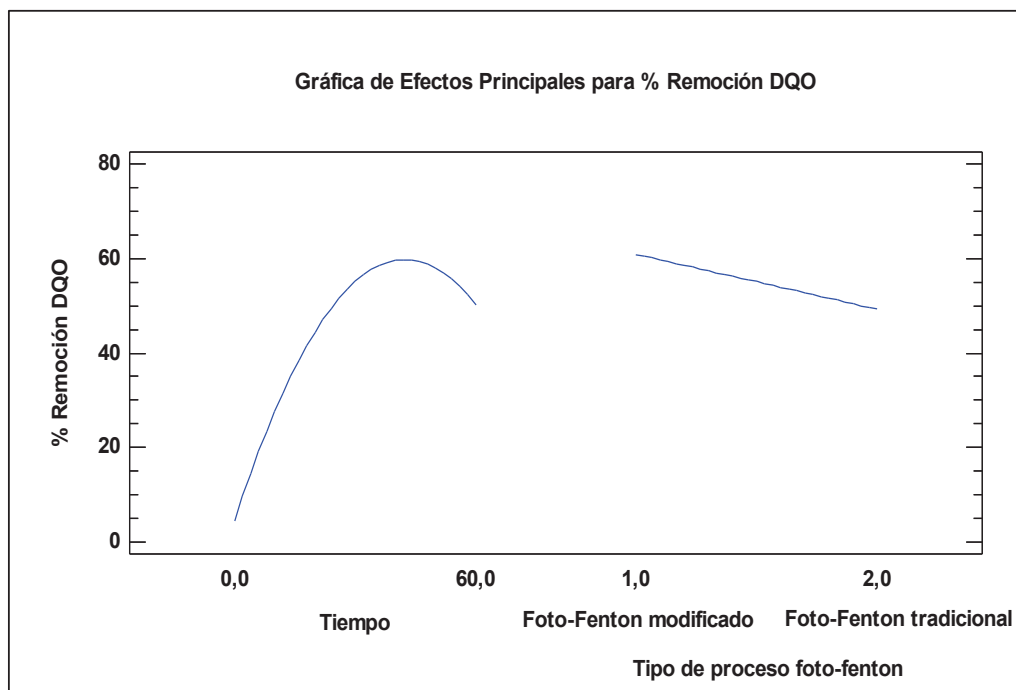


Figura AII. 6. Gráfica de Efectos Principales para % Remoción de DQO del efluente textil

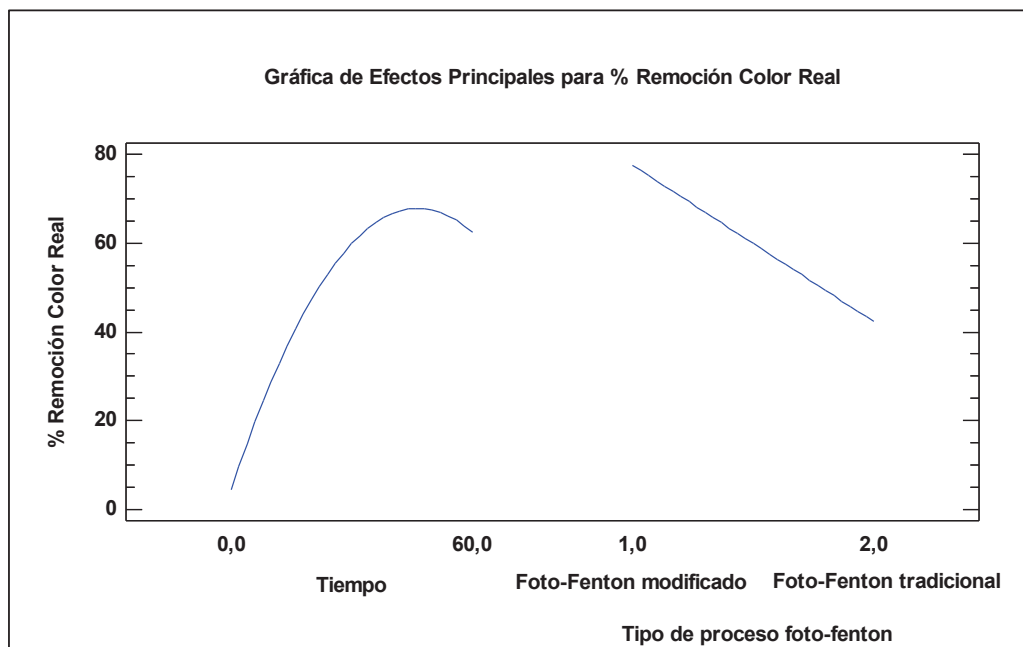


Figura AII. 7. Gráfica de Efectos Principales para % Remoción de color real del efluente textil

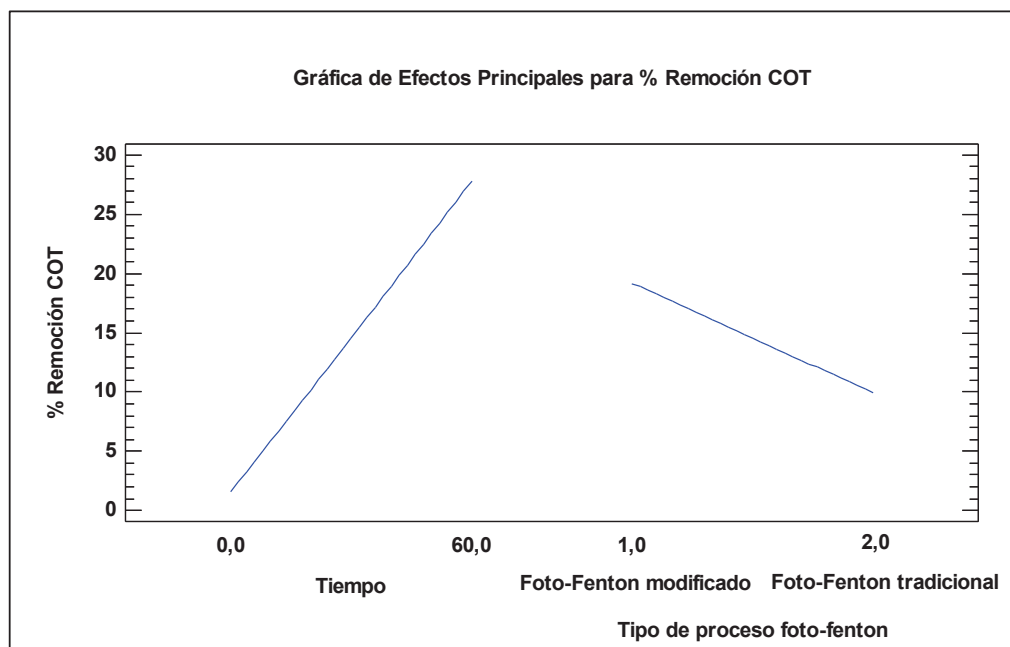


Figura AII. 8. Gráfica de Efectos Principales para % Remoción de COT del efluente textil

Efecto del flujo de alimentación al reactor biológico anaerobio

Con el uso del programa StatGraphics, se determinó el efecto del flujo de alimentación del efluente pretratado con foto-Fenton asistido con ferrioxalato, al reactor biológico anaerobio. En la figura AII.9 se presenta la gráfica de medias para los tres flujos de alimentación en estudio.

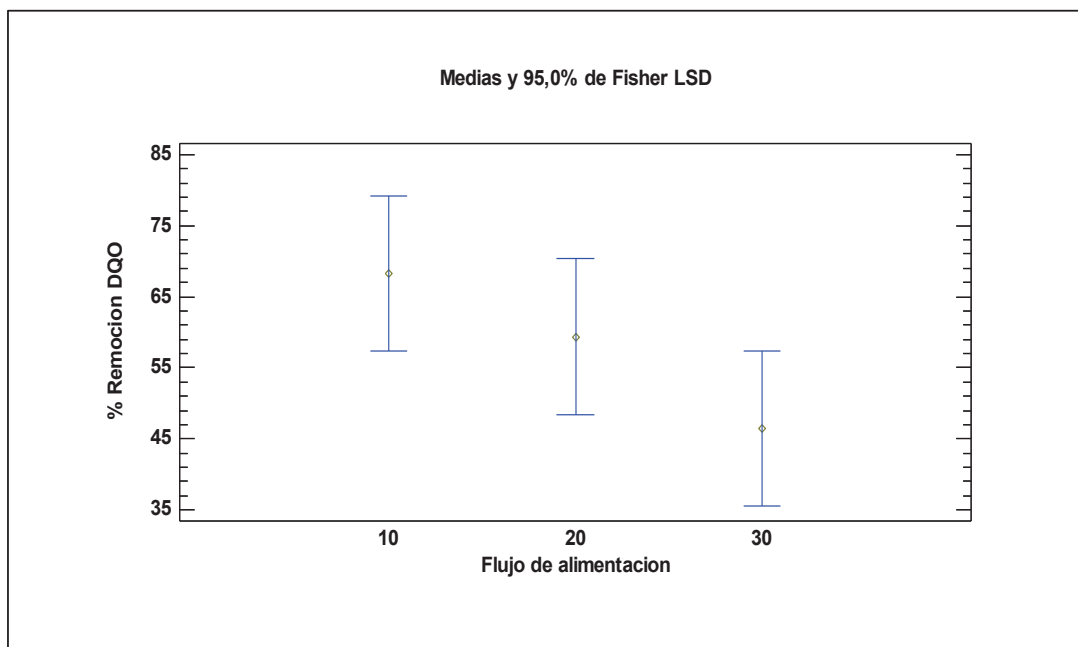


Figura AII. 9. Gráfica de medias para % Remoción de DQO de un efluente tratado con diferentes flujos de alimentación al tratamiento biológico anaerobio

ANEXO III

MÉTODOS DE ANÁLISIS DE AGUAS

A. DETERMINACIÓN DE COLOR REAL

Para la medición de la DQO, se requieren los siguientes equipos materiales y reactivos:

- Espectrofotómetro, HACH DR/2 800
- Bomba de vacío
- Celda HACH de 25 mL
- Papel filtro
- Agua destilada

Procedimiento:

1. Homogenizar la muestra mediante agitación.
2. Realizar la filtración al vacío de la muestra y colocarla en la celda HACH de 25 mL (muestra)
3. Colocar agua destilada en otra celda HACH de 25 mL (blanco)
4. Seleccionar el programa 120 que corresponde a color 455 nm en el espectrofotómetro HACH.
5. Introducir el blanco en el porta celdas, tapar y encerrar.
6. Introducir la muestra en el porta celdas, tapar y medir. El valor de color real se expresa en Unidades de Platino-Cobalto

B. DETERMINACIÓN POR INFRARROJO DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)

Para la medición del TOC, se requieren los siguientes equipos materiales y reactivos:

- TOC SHIMADZU, modelo 5 000 A
- Papel filtro
- Tubos de ensayo
- Agua destilada

Procedimiento:

1. Colocar 5 mL de agua destilada en un tubo de ensayo (blanco)
2. Homogenizar la muestra mediante agitación.
3. Filtrar la muestra y colocar 5 mL en un tubo de ensayo (muestra)
4. Inyectar el blanco
5. Inyectar la muestra y realizar mediciones de COT. El valor de COT se reporta en mg C/L.

C. DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Para la medición de la DQO, se requieren los siguientes equipos materiales y reactivos:

- Pipeta volumétrica de 2 mL
- Espectrofotómetro, HACH DR/2 800
- Reactor de DQO, HACH
- Viales para DQO
- Agua destilada

Procedimiento:

1. Homogenizar 500 mL de muestra mediante agitación.
2. Tomar 2 mL de agua destilada con una pipeta y colocarla en un vial de reactivo de DQO. Agitar por unos segundos (blanco).
3. Tomar 2 mL de muestra con una pipeta y colocarla en un vial de reactivo de DQO. Agitar por unos segundos (muestra).
4. Colocar el blanco y la muestra a digestar en el reactor de DQO durante 2 horas a 150 °C.
5. Retirar los viales de DQO del reactor y enfriarlos a temperatura ambiente y en oscuridad.
6. Seleccionar el programa 435 correspondiente a DQO rango alto en el espectrofotómetro HACH.
7. Limpiar el vial considerado como blanco, e introducirlo en el porta vial, tapar y encerrar.
8. Introducir el vial considerado como muestra en el porta vial, tapar y medir. El valor del DQO se expresa en mg O₂/L.

D. DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA BIOLÓGICA DE OXÍGENO (DBO₅)

Para la medición de la DBO₅, se requieren los siguientes equipos materiales y reactivos:

- Termostato AQUA LYTIC
- Capuchón de DBO₅
- Frasco oscuro para medición de DBO₅
- Probeta graduada
- Pipeta volumétrica de 2 mL
- Agitador magnético
- Hidróxido de potasio
- Microorganismos
- Solución buffer pH 7
- Inhibidor de bacterias nitrificantes, HACH

Procedimiento:

1. Ajustar el valor del pH de la muestra con el uso de la solución buffer (pH=7)
2. Tomar 94 mL de muestra (para un rango de DBO₅ de 0 a 800 mg O₂/L) y colocarla en un frasco oscuro para medición de DBO₅.
3. Adicionar 2 mL de microorganismos (provenientes de aguas contaminadas como el Río Machangara) al frasco oscuro para medición de DBO₅.
4. Colocar un agitador magnético dentro del frasco, y un capuchón negro sobre la boquilla.
5. Colocar 2,1 g de hidróxido de potasio, 0,2 g de inhibidor de bacterias nitrificantes y 3 gotas de agua destilada dentro del capuchón negro, y tapar con el capuchón azul.
6. Encerar el capuchón azul e introducir el frasco en el termostato durante 5 días.
7. Transcurridos los 5 días, medir el valor de la DBO₅, y expresar el resultado como mg O₂/L.

E. DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS TOTALES (ST)

Para la medición de los sólidos totales (ST), se requieren los siguientes equipos materiales y reactivos:

- Estufa LINDBERG
- Balanza Analítica KERN ABS/ABJ, 0.0001 g
- Probeta de 100 mL
- Crisol
- Desecador
- Pinza

Procedimiento:

1. Secar un crisol en la estufa a 100 °C durante 2 horas, dejar reposar en el desecador por 30 minutos y registrar su peso en la balanza analítica.
2. Homogenizar la muestra mediante agitación.
3. Medir 100 mL de la muestra con una probeta, y colocarla en el crisol.
4. Introducir el crisol en la estufa hasta que se haya evaporado toda el agua y dejar enfriar en el desecador durante 30 minutos.
5. Pesar el crisol y determinar los sólidos totales utilizando la Ecuación AI.1.

$$ST = \frac{P_o - P_f}{V} \quad \text{AI.1}$$

Donde:

ST: Sólidos totales (mg/L)

P_o: Peso inicial del crisol (g)

P_f: Peso final del crisol (g)

V: Volumen de la muestra (0,1 L)

F. DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS DISUELTOS (SD)

Para la medición de los sólidos totales (ST), se requieren los siguientes equipos materiales y reactivos:

- Estufa LINDBERG
- Balanza Analítica KERN ABS/ABJ, 0.0001 g
- Bomba de vacío
- Papel filtro
- Probeta de 100 mL
- Crisol
- Desecador
- Pinza

Procedimiento:

1. Secar un crisol en la estufa durante 2 horas, dejar reposar en el desecador por 30 minutos y registrar su peso en la balanza analítica.
2. Homogenizar la muestra mediante agitación.
3. Filtrar la muestra al vacío con un papel filtro y la bomba de vacío
4. Medir 100 mL de la muestra filtrada con una probeta, y colocarla en el crisol.
5. Introducir el crisol en la estufa hasta que se haya evaporado toda el agua y dejar enfriar en el desecador durante 30 minutos.
6. Pesarse el crisol y determinar los sólidos disueltos utilizando la Ecuación A1.2.

$$SD = \frac{P_o - P_f}{V} \quad \text{A1.2.}$$

Donde:

ST: Sólidos disueltos (mg/L)

P_o: Peso inicial del crisol (g)

P_f: Peso final del crisol (g)

V: Volumen de la muestra (0,1 L)

G. DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS (SS)

Para la determinación de los sólidos suspendidos se utiliza la Ecuación A1.3.

$$SS=ST-SD$$

A1.3

Donde:

SS: Sólidos suspendidos (mg/L)

ST: Sólidos totales (mg/L)

SD: Sólidos disueltos (mg/L)

H. DETERMINACIÓN DE TENSOACTIVOS

Para la medición de los tensoactivos, se requieren los siguientes equipos materiales y reactivos:

- Espectrofotómetro HACH DR/2 800
- Celdas HACH de 25 mL
- Pipeta
- Probeta de 500 mL
- Embudo de separación de 500 mL
- Solución tampón de sulfatos
- Reactivo Detergentes
- Benceno
- Agua destilada

Procedimiento:

1. Verter 300 mL de muestra en un embudo de separación.
2. Añadir 10 mL de solución tampón sulfato, tapar el embudo y agitar por 5 segundos.
3. Agregar el contenido de una bolsita de reactivo Detergente, tapar el embudo y agitar hasta disolver completamente.
4. Añadir 30 mL de benceno, tapar el embudo y agitar suavemente durante 1 minuto.
5. Colocar el embudo de separación en un soporte y esperar por 30 minutos para que separen dos fases
6. Destapar el embudo y eliminar la fase de agua del fondo.
7. Verter la fase superior en una celda (muestra).
8. Colocar 25 mL de benceno en otra celda (blanco)
9. Colocar el blanco en el espectrofotómetro HACH y encerrar.
10. Colocar la muestra en el espectrofotómetro y medir. El valor de los tensoactivos se reporta en mg/L.

I. DETERMINACIÓN DE NITRATOS

Para la medición de los surfactantes, se requieren los siguientes equipos materiales y reactivos:

- Espectrofotómetro HACH DR/2 800
- Celdas HACH de 25 mL
- Pipeta de 10 mL
- Papel filtro
- Reactivo NitraVer 5 Nitrato
- Agua destilada

Procedimiento:

1. Homogenizar la muestra mediante agitación.
2. Para preparar el blanco, se coloca 25 mL de muestra filtrada en una celda HACH.
3. Para preparar la muestra, se coloca 25 mL de muestra filtrada en otra celda HACH y agregar un sobre de reactivo NitraVer 5 Nitrato, mover y esperar 5 min.
4. Seleccionar el programa 355 que corresponde a nitratos y encerrar con el blanco.
5. Colocar la muestra y medir. Los nitritos se reportan en mg NO_3^-/L

J. DETERMINACIÓN DE FOSFATOS

Para la medición de los fosfatos, se requieren los siguientes equipos materiales y reactivos:

- Espectrofotómetro HACH DR/2 800
- Celdas HACH de 25 mL
- Pipeta
- Papel filtro
- Reactivo Fosver 3 Fosfato
- Agua destilada

Procedimiento:

1. Homogenizar la muestra mediante agitación.
2. Para preparar el blanco, se coloca 25 mL de muestra filtrada en una celda HACH
3. Para preparar la muestra, se coloca 25 mL de muestra filtrada en otra celda HACH y agregar un sobre de reactivo Fosver 3 Fosfato, mover y esperar 2 min.,
4. Seleccionar el programa 490 en el espectrofotómetro HACH y encerrar con el blanco.
5. Colocar la muestra y medir. Los fosfatos se reportan como mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$