

# CAPÍTULO 3

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

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

Se definen y discuten además los principales indicadores para la evaluación de la eficiencia del proceso de tratamiento de aguas residuales como la DBO<sub>5</sub>, DQO, razón de biodegradabilidad (DBO<sub>5</sub>/DQO), toxicidad respirométrica.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 REACTIVOS

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

Tabla 12. Lista de reactivos empleados

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

### 3.2 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR BATCH (TIPO A)

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

Todos los experimentos a escala batch fueron llevados a cabo en tubos PYREX® de 20 cm<sup>3</sup> de capacidad acoplados mediante alambre galvanizado a dos secciones semicirculares denominadas captadores solares (Colector Parabólico Compuesto) y recubiertas con papel aluminizado comercial. Éste sistema de reacción se denominará de ahora en adelante sistema A o simplemente reactor A. El reactor operó a temperatura ambiente sin mezclado, en condiciones no isotérmicas y sin control de pH. El número de reactores en cada prueba fue de 12 (hasta un máximo de 18) con un volumen de muestra total de 240 cm<sup>3</sup> (12 tubos). El grupo de reactores en operación se muestra en la figura 13.



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

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

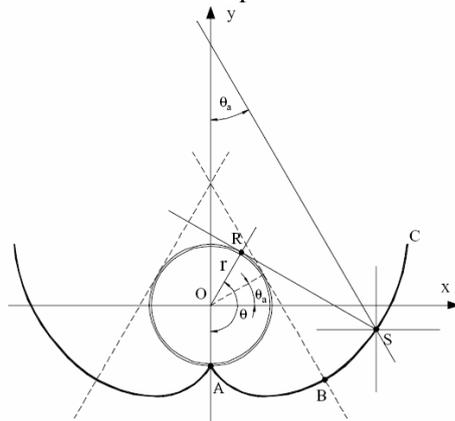
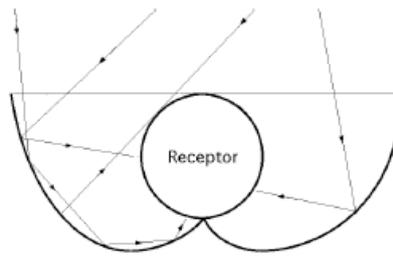


Figura 14. Relaciones de aspecto en un reactor CPC. Fuente: (Blanco et al., 2003).

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



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

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

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

Volumen:  $18 \text{ cm}^3$ .  
 Área captación:  $0.00896 \text{ m}^2$ .

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

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

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

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

### 3.3 DESCRIPCIÓN DE LOS FOTORREACTORES CPC DE FLUJO CERRADO

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

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



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

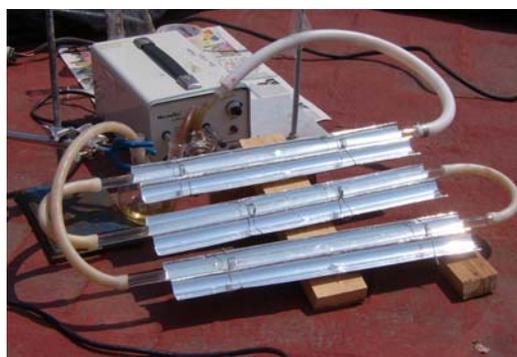
Con respecto a la construcción del reactor CPC se debe destacar:

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

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

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

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



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

### 3.4 METODOLOGÍA DE LOS EXPERIMENTOS DE FOTOTRATAMIENTO

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

1. Estandarización de los reactivos empleados durante la prueba. Para el caso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se realizó mediante titulación volumétrica con KMnO<sub>4</sub> 0.1N (previamente estandarizado frente Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por triplicado en medio ligeramente ácido a 60°C).
2. Preparación de la solución de contaminante (fenol) a tratar expresada en ppm (mg/L). La solución debe ser de preparación reciente y su concentración comparada frente a un blanco y testigo en HPLC.

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

### 3.5 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN ELECTROQUÍMICO

Para el desarrollo de las pruebas de tratamiento electroquímico de soluciones sintéticas de fenol se utilizaron dos tipos de reactores y tres tipos de electrodos dimensionalmente estables. En todos los casos fue necesario llevar a cabo una caracterización de los electrodos en condiciones batch (reactor D) mediante pruebas voltamperimétricas teniendo como característica común el uso de volúmenes fijos de solución ( $250\text{ cm}^3$ ) y de electrolito soporte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.25 M).

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

1. Preparación de una solución de electrolito soporte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.25 M,  $\text{pH}=3$ ) en ausencia de contaminante y montaje de la celda electroquímica de tres electrodos (reactor D).
2. Conexión al potenciostato Gill AC (ACM Instruments) de cada uno de los electrodos de la celda. Electrodo de trabajo (ánodo), contraelectrodo de acero inoxidable SS-314 (cátodo) y electrodo de referencia ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ).
3. Aplicación de series de corrientes anódicas-catódicas (100-200 mA) durante tres horas a temperatura ambiente y en condiciones estancadas para garantizar la estabilización e hidratación del recubrimiento catalítico.
4. Realización de voltametrías a diferentes velocidades de barrido (expresadas en  $\text{mV}/\text{s}$ ), para cada uno de los electrodos y determinación del potencial para la evolución de oxígeno de los electrodos a estudiar:  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ti}/\text{TaOx}$  y electrodo de malla de Platino (caso sistema batch). Los barridos de voltaje se realizaron entre 0 y 1500 mV (ver figura 18 y 19).
5. Determinación de la corriente de trabajo expresada en ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) que conduzca a la remoción del contaminante problema a partir de pruebas de electrotratamiento de 5h duración para los electrodos de trabajo estudiados.
6. Puesta en marcha del reactor filtro prensa (reactor E) a partir de las condiciones operativas determinadas (densidad de corriente  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).
7. El seguimiento del compuesto problema, los subproductos de degradación, temperatura y pH se llevo a cabo cada hora durante las cinco horas de tratamiento. Las muestras fueron previamente filtradas con MILLIPORE®  $22\mu\text{m}$ , guardadas en tubos portamuestras de 10 ml recubiertos con papel aluminizado y mezcladas con una solución de metanol (0.20 M) para extinguir cualquier reacción.

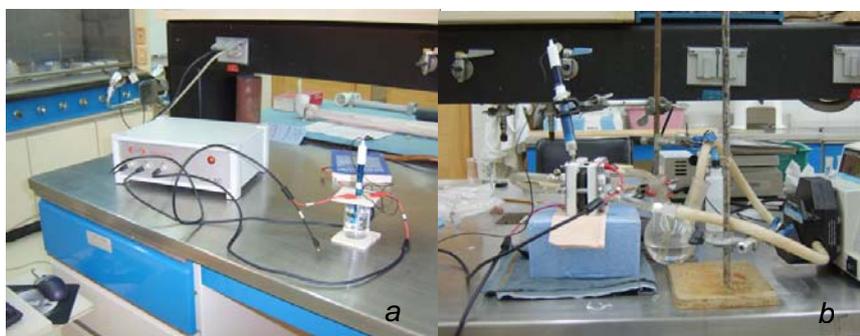


Figura 18. a) Caracterización voltamétrica de los electrodos. b) Filtro prensa en operación.

El reactor electroquímico consta básicamente de las siguientes partes:

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

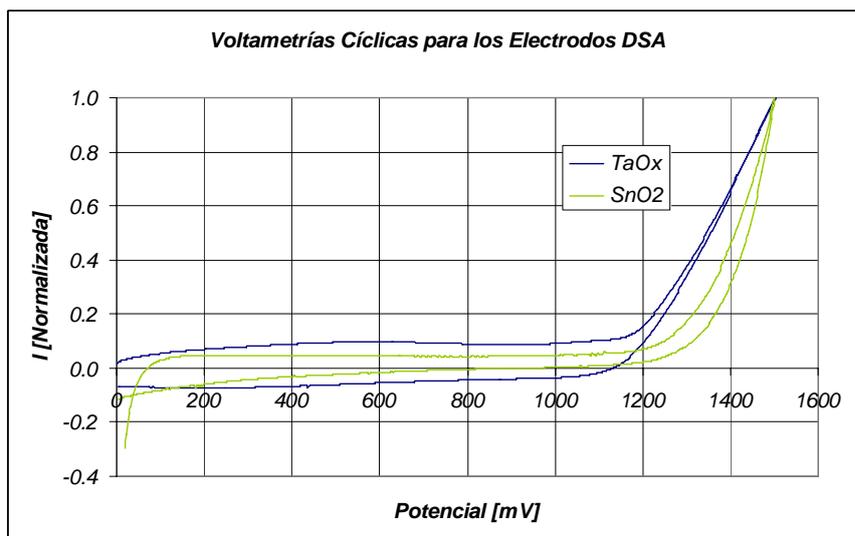


Figura 19. Voltametrías cíclicas para los electrodo DSA. (100 mV/s; Ag/AgCl; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25M)

### 3.6 RECOLECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

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

Las muestras recolectadas durante la experimentación fueron filtradas en MILLIPORE® (0.22  $\mu\text{m}$ ) y caracterizadas teniendo en cuenta los siguientes parámetros básicos:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Tabla 13. Datos generales HPLC**

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

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

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

La demanda química de oxígeno (DQO) se define como una medición de la equivalencia en oxígeno del contenido de materia orgánica de una muestra que es susceptible de ser oxidada mediante un oxidante químico potente (APHA Standard Methods, 1995). La DQO en mg/L es la cantidad consumida de oxígeno en mg de O<sub>2</sub> por cada litro de muestra, en las condiciones de este método. Para calcular la demanda química de oxígeno, se debe calentar la muestra durante 2 horas con un oxidante potente, el dicromato de potasio. Los compuestos orgánicos oxidables reducen el ion dicromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) en ion cromo (Cr<sup>3+</sup>) verde. La cantidad de Cr<sup>6+</sup> restante se calcula mediante medición colorimétrica para la gama de 0-40 mg/L o de 0-150 mg/L. En el análisis colorimétrico de las gamas 0-1500 y 0-15000 mg/L se mide la cantidad de Cr<sup>3+</sup> producida. El reactivo para DQO (vial) contiene también sales de plata y de mercurio. La plata es un catalizador y la sal de mercurio se utiliza para eliminar la interferencia del ion cloruro.

La curva de calibración se construyó con una disolución patrón de Ftalato ácido potásico (sustancia orgánica reductora), cuya DQO es bien conocida. Se usó el reactor DQO modelo 45600 como incubadora de baño seco para garantizar una temperatura constante de 150° C necesaria en el sistema de pruebas de Hach® para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). La curva de calibración se preparó en el rango siguiente: 50-800 mg/L con un R<sup>2</sup>=0.9998.

El procedimiento para la determinación de la DQO incluye:

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

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

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

### 3.7 OTRAS METODOLOGÍAS ANALÍTICAS EMPLEADAS

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

**Tabla 14. Datos básicos del potenciómetro Conductronic pH 130.**

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

**Fuente: Instrumentos científicos conductronic.**

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

#### 3.7.1 DETERMINACIÓN DE LA DBO<sub>5</sub>

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

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

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



**Figura 20. Sensor para DBO<sub>5</sub> VELP Scientific.**

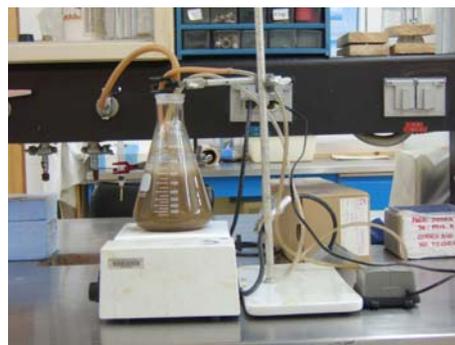
### **3.7.2 PREPARACIÓN DE LA PRUEBA DE DBO<sub>5</sub> Y DE TOXICIDAD RESPIROMÉTRICA**

Los lodos activados para las pruebas de DBO<sub>5</sub> y de toxicidad respirométrica fueron extraídos de la planta de tratamiento de la Universidad Iberoamericana. Dichos lodos fueron sometidos a un pretratamiento con una solución de NaCl (0.9% peso) para evitar el choque osmótico. El procedimiento fue el siguiente (Lopes de Morais, 2005):

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



a) Extracción del lodo.



b) Aireación.

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

### 3.7.3 DETERMINACIÓN DE LA DBO<sub>5</sub>

La metodología empleada para la determinación de la DBO<sub>5</sub> fue la siguiente:

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

Solución A:

Pesar 0.025 g de FeCl<sub>3</sub>•6 H<sub>2</sub>O y diluir en un recipiente de color ámbar de 100 ml.

Solución B:

Pesar 2.75 g de CaCl<sub>2</sub> y diluir en un recipiente de color ámbar de 100 ml.

Solución C:

Pesar 2.25 g de MgSO<sub>4</sub>•7 H<sub>2</sub>O y diluir en un recipiente de color ámbar de 100 ml.

Solución D (solución amortiguadora):

Pesar: 3.34 g de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>•7 H<sub>2</sub>O

0.85 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

2.17 g de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>

0.17 g de NH<sub>4</sub>Cl

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

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

### 3.7.4 PRUEBA DE TOXICIDAD DEL EFLUENTE: MÉTODO RESPIROMÉTRICO

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

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

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

### 3.7.5 CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO RESIDUAL EN EL EFLUENTE TRATADO

La concentración residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el efluente tratado fue determinada mediante espectrofotometría usando NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (metavanadato de amonio) a una longitud de onda de 446nm (Oliveira et al., 2001; Nogueira et al., 2005), dada la gran absorción de ion vanadato en medio ácido. Las curvas de calibración respectivas fueron realizadas a partir de soluciones acuosas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un intervalo de concentraciones entre 20-160 mg/l con un R<sup>2</sup>=0.99992. Previamente se estandarizó la solución base de peróxido usando como agente oxidante fuerte KMnO<sub>4</sub> (0.1N) en solución ácida.

La solución de metavanadato se preparó de la siguiente forma:

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

### 3.7.6 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA TOTAL INCIDENTE SOBRE EL REACTOR

La energía solar, está constituida por la porción de la luz que emite el sol y que es interceptada por la tierra. La constante solar, es decir la intensidad media de radiación medida fuera de la atmósfera en un plano normal la radiación es aproximadamente 2260 W/m<sup>2</sup>. La intensidad de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra se reduce por varios factores, entre ellos, la absorción de la radiación en intervalos de longitud de onda específicos, por los gases de la atmósfera, dióxido de carbono, ozono, etc., por el vapor de agua, por la difusión atmosférica por la partículas de polvo, moléculas y gotitas de agua, por reflexión de las nubes y por la inclinación del plano que recibe la radiación respecto de la posición normal de la radiación<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Sistema de Información Ambiental – SIMA [imeca@simacom.mx](mailto:imeca@simacom.mx)

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

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

Donde:

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

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



**Figura 22. Piranómetro Kipp Zonen**

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

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

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

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

Para lograr una comprensión del proceso de fototratamiento de soluciones sintéticas de fenol se plantearon una serie de pruebas con el objetivo de conocer los parámetros más importantes de operación en sistemas FeOx-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las pruebas se desarrollaron en los reactores A (batch) y las mejores condiciones de operación fueron evaluadas en los reactores B y C (reactores batch de flujo cerrado). La secuencia experimental es la siguiente:

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

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

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

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

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

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

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

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

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