

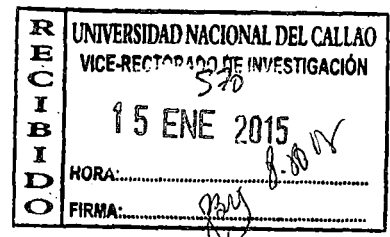
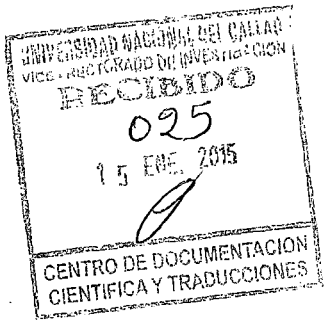
53

1114
May
05/01/2015
14:30h
006
IF

ENE 2015

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

INSTITUTO DE INVESTIGACION DE LA FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA



INFORME FINAL DEL PROYECTO DE INVESTIGACION
"SISTEMA FOTOQUIMICO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA
RESIDUAL TEXTIL SINTETICA CON CONTAMINANTES
ORGANICOS PERSISTENTES"

AUTOR: M. Sc. Ing. CESAR GUTIERREZ CUBA

PERIODO DE EJECUCION: Del 01 de Febrero del 2013 al 31 de
Enero del 2015

Resolución Rectoral de aprobación No 199-2013-R

Callao, 2015

I. INDICE

	Pág.
Resumen	5
Abstract	6
3. Introducción	7
3.1. Planteamiento del problema	10
3.2. Formulación del problema	13
3.3. Objetivos y alcances de la Investigación	14
3.4. Importancia y Justificación del proyecto	15
4. Marco Teórico	17
4.1. Antecedentes del problema	17
4.2. Colorantes	21
4.3. Tecnologías Avanzadas de Oxidación	28
4.4. Diseño de experimentos	35
4.5. Demanda Química de Oxígeno	49
5. Materiales y Métodos	55
5.1. Materiales, Equipos y reactivos empleados	55
5.2. Muestra Experimental	56
5.3. Procedimiento Experimental	58
6. Resultados Experimentales	67
7. Discusión	70
8. Referenciales	89
9. Apéndices	91
10. Anexos	112

TABLAS

	Pág.
Tabla No 1.1: Número de empresas exportadoras de textiles y confecciones según tamaño.	10
Tabla 1.2: Características de efluentes en la Industria Textil.	11
Tabla 1.3: Valores máximos permisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario.	13
Tabla No 4.1: Número de pruebas requeridas para un diseño factorial completo 2^k .	42
Tabla No 4.2: Tabla de Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, mostrando el orden de pruebas experimentales	43
Tabla No 4.3: Tabla de Diseño 2^{3-1} con la columna X_3 ajustada a X_1*X_2	45
Tabla No 4.4: Tabla de Diseño 2^{3-1} equivalente, con la columna X_3 ajustada a $-X_1*X_2$	45
Tabla No 4.5: Estructura de Diseño General para m factores	47
Tabla No 4.6: Diseño para 4 factores (m=4)	48
Tabla No 4.7: Diseño para 5 factores (m=5)	49
Tabla No 5.1: Diseño Experimental para 4 factores (m=4), Experimento Fotoquímico	61
Tabla No 5.2: Patrones para determinación de curva de calibración	62
Tabla No 6.1: Diseño Experimental para 4 factores (m=4), Experimento Fotoquímico con replica y variable respuesta obtenida	67
Tabla No 7.1: Límites de descarga de aguas residuales en varios países en el Mundo.	83

FIGURAS

	Pág.
Figura No 4.1: Estructura de una molécula de colorante	22
Figura No 4.2: Principales Grupos Cromóforos	23
Figura No 4.3: Grupos auxócromos más importantes	24
Figura No 4.4: Estructuras de Colorantes reactivos	27
Figura No 4.5: Representación esquemática considerando los factores y la respuesta de un proceso.	37
Figura No 4.6: Procedimientos a considerar para un Análisis DOE	38
Figura No 4.7: Clases de diseños, dependiendo del propósito y el número de factores a ser considerados	39
Figura No 4.8: Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, factores X_1 , X_2 y X_3	43
Figura No 4.9: Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, factores X_1 , X_2 y X_3	44
Figura No 5.1: Módulo de Reactores Fotoquímicos en el laboratorio de Investigación	59
Figura No 5.2: Resultados obtenidos de Lecturas de Absorbancia a patrones	63
Figura No 5.3: Gráfico curva de Calibración	64
Figura No 6.1: Reactor Fotoquímico tratando el agua residual Textil sintética	68
Figura No 6.2: Aspecto del Agua residual luego del tratamiento	69
Figura No 7.1: Las demandas químicas de oxígeno experimentales y Predichas empleando software	70
Figura No 7.2: Expresión de Predicción para el DQO	71
Figura No 7.3: Resultados análisis estadístico de los datos	72

	Pág.
Figura No 7.4: Gráfico Normal, indicando Términos significativos a tener en cuenta en el Modelo Final	74
Figura No 7.5: Respuesta DQO de observados frente a previstos	75
Figura 7.6: Respuesta DQO: Residuos frente a valores previstos	76
Figura No 7.7: Perfil de contorno para las variables Relacion de reactivos Fenton vs Intensidad de radiación	77
Figura No 7.8: Perfil de contorno para la Relacion de reactivos Fenton vs Tiempo de tratamiento	78
Figura No 7.9: Perfil de contorno para Intensidad de radiación vs pH	79
Figura No 7.10: Superficie de Respuesta para las variables Relacion de reactivos Fenton vs Intensidad de radiación	80
Figura No 7.11: Superficie de Respuesta para la Relacion de reactivos Fenton vs Tiempo de tratamiento	81
Figura No 7.12: Superficie de Respuesta para Intensidad de radiación vs pH	82
Figura No 7.13: Gráficos del Perfilador de Predicción para tres condiciones diferentes	86

I. RESUMEN

El objetivo de este trabajo de Investigación consiste en desarrollar un Sistema Fotoquímico para el Tratamiento de agua residual sintética con Contaminantes Orgánicos persistentes. Para ello se estudió los efectos de las variables de proceso sobre la eficiencia del tratamiento y se determinó la reducción de los contaminantes orgánicos persistentes. Finalmente se obtuvo un modelo para predecir la conducta del sistema para propósitos de optimización.

En el trabajo de Investigación desarrollado, se ha empleado un método de oxidación avanzada denominado Foto Fenton para tratar un agua residual textil sintética que tiene como condiciones iniciales:

pH=11, DQO=1085 mg O₂/L, Sal Textil (NaCl)=3 g/L

Se aplicó un diseño experimental de Cribado definitivo propuesto por Jones y Natschein, con un modelo de segundo orden para describir las relaciones entre los factores (Relación de reactivos Fenton, Intensidad de Radiación, pH y tiempo de tratamiento y sus interacciones) sobre la variable respuesta (DQO) mediante un análisis de superficie de respuesta y un análisis mediante el perfilador de predicción. La ecuación final del modelo ha resultado exitoso aplicado al tratamiento. El modelo ajusta los datos con un R^2 de 0,999343 y un R^2_{Adj} de 0.99876. En adición, el valor p del modelo ha sido menor de 0,0001 que indica que la ecuación final del modelo es significativa para describir el proceso.

Aplicando la herramienta perfilador de predicción en el software, para el modelo se ha encontrado que las condiciones óptimas de proceso son:

Relación reactivos Fenton=22,5; Intensidad de radiación=18 W; pH=3,5 y

Tiempo de tratamiento=80 min, con una deseabilidad de 0,86 y un contenido de DQO=125,5 mg O₂/L para el efluente luego del tratamiento. Experimentalmente se ha comprobado que mediante este método de tratamiento, se consiguen reducciones de DQO mayores al 80%.

Palabras Clave: Agua residual, Foto Fenton, Diseño de experimentos, Demanda Química de Oxígeno.



ABSTRACT

The objective of this research is to develop a Photochemical System for the Treatment of synthetic wastewater with Persistent Organic Pollutants. The effects of process variables on treatment efficiency was studied and the evolution of the biodegradability of POPs was done. Finally, a model was obtained to predict the behavior of the system for optimization purposes.

Research we conducted used a method known as Photo Fenton to treat a synthetic textile wastewater. Initial conditions of wastewater are:

pH = 11, COD = 1085 mg O₂ / L, Textile salt (NaCl) = 3 g / L

We used experimental design of final screening, which was proposed by Jones and Natsheim with a second-order model to describe relationships between factors (ratio of reagents Fenton, radiation intensity, pH and treatment time and their interactions) on the response variable was applied (COD) by analysis and response surface analysis using the prediction profiler. The final model equation was applied to the treatment successfully. The model was fitting the data with an R² of 0.999343 and R²_{Adj} of 0.99876. In addition, the model p value was less than 0.0001 indicating that the final equation of the model is to describe the process significantly.

Applying profiler prediction tool in the software for the model it revealed to us applied that the optimum process conditions are:

Fenton reagent ratio = 22.5; Radiation intensity = 18 W; pH = 3.5 and

Treatment time of 80 min; with desirability of 0.86 and a content of COD = 125.5 mg O₂ / L for the effluent after treatment. Experimentally it has been found that by this treatment method, COD reductions were greater than 80% are achieved.

Keywords: Wastewater, Photo Fenton, Design of experiments, Chemical oxygen demand.



III. INTRODUCCION

El agua tiene su propia dinámica en el denominado ciclo hidrológico. A medida que el hombre ha modificado el ciclo natural para poder utilizar el agua para su provecho, se han generado diferentes ciclos artificiales o antrópicos del agua que no sólo modifican su circulación, sino que implican una modificación de sus características, ya que en estos nuevos ciclos el agua ve alterada su calidad.

El agua dulce es un recurso renovable a través del ciclo hidrológico natural pero es finito. La contaminación generada por efectos antrópicos agudiza su escasez.

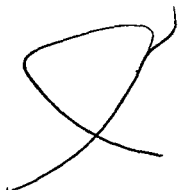
En el mundo de hoy, se gastan y utilizan de manera ineficiente grandes cantidades de agua y, a menudo, la demanda está creciendo mucho más rápido de lo que la naturaleza nos puede abastecer. Mientras que la competencia por los recursos hídricos puede ser fuente de conflicto.

El uso del agua se ha incrementado seis veces durante el último siglo, más del doble de la tasa de crecimiento demográfico.

Las pérdidas de agua debido a filtraciones, conexiones clandestinas y desechos suman cerca del 50% de la cantidad de agua que se usa para beber en los países en vías de desarrollo.

Alrededor del 90% de las aguas servidas y el 70% de los desechos industriales en los países en vías de desarrollo se descargan sin tratamiento alguno, provocando con frecuencia la contaminación del suministro de agua para consumo.

Los ecosistemas de agua dulce han sido severamente dañados: se han perdido cerca de la mitad de los humedales del planeta y más del 20% de las 10 000 especies conocidas de agua dulce en el mundo se han extinguido.



Los criterios de calidad para agua potable han sido desarrollados tomando en cuenta el empleo de agua de primer uso o sin contaminantes tóxicos sintéticos.

El crecimiento exponencial de la población humana ha creado una constante demanda en el suministro de agua potable; por lo tanto, proteger nuestras escasas fuentes de agua será una de los problemas fundamentales del siglo XXI.

En las últimas tres décadas, se incrementó la preocupación por la producción uso y destino final de numerosos productos químicos empleados en la industria, agricultura, ganadería, medicina, etc. Las investigaciones realizadas han demostrado que estas sustancias pueden incorporarse en el medio ambiente, dispersarse y persistir en extensiones muchos más grandes que las esperadas. Algunas de ellas, por ejemplo plaguicidas, son esparcidas intencionalmente sobre vastas regiones para proteger los distintos tipos de cultivos de plagas; otros, como los subproductos industriales, son vertidos al agua o al aire de manera directa o indirecta.

Los productos farmacéuticos y cosméticos, son elementos importantes dentro de la vida moderna, se emplean tanto en la medicina humana como veterinaria. Estas sustancias llegan a las aguas superficiales a través de los residuos cloacales, que pueden estar o no tratados previamente, en forma directa. La eficiencia del tratamiento de las aguas residuales, no permite eliminarlos totalmente.

A pesar de la tremenda cantidad de medicamentos consumidos en la actualidad, la información disponible acerca de la detección, transporte y destino final de este tipo de compuestos en el medio ambiente es hoy en día muy escasa.

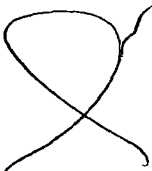
Algunos de los problemas que puede provocar esta contaminación, denominada silenciosa, son: procesos fisiológicos anormales, disminución



de la capacidad de reproducción, aumentos de los casos de cáncer, proliferación de cepas bacterianas con extremada resistencia a los antibióticos, potencial incremento de la toxicidad de los compuestos presentes en el medio ambiente por efectos sinérgicos. Los efectos pueden acumularse de manera lenta sin poder detectarse, de allí su denominación silenciosa, hasta un determinado nivel donde los efectos se evidencian y producen cambios irreversibles por efecto cascada. Por otro lado, el conocimiento actual de los efectos a largo plazo a niveles bajo de exposición de fármacos en los ecosistema naturales y en humanos es limitado, y los efectos a exposiciones crónicas a estos compuestos pueden aparecer dentro de algunos años.

Para ser apta para consumo humano el agua requiere de una serie de tratamientos que se establecen acordes a su calidad inicial. La fuente de abastecimiento y las circunstancias en el sitio en particular son lo que definirán la calidad del agua de dicha fuente, las dificultades que tendrán que enfrentarse para hacerla potable y las complejidades de los tratamientos que se deberán aplicar para convertirla en inocua (una de las características principales que debe cumplir el agua para ser considerada apta para consumo humano).

El primer paso para potabilizar agua es determinar la calidad inicial del agua en la fuente de abastecimiento, lo que permitirá diseñar el tratamiento necesario. Es posible que el agua contenga metales, materia orgánica disuelta o particulada, color, sabor y olor desagradables, bacterias, virus, parásitos y otros microorganismos, grandes cantidades de calcio y magnesio, hierro y manganeso, carbonatos, bicarbonatos, cloruros o sulfatos en exceso, sustancias orgánicas de toxicidad elevada, etc. La



lista puede ser muy larga y sin embargo, son pocas las sustancias cuya presencia se verifica en el agua para consumo.

Existen tratamientos físicos, químicos, biológicos y combinaciones de ellos para la potabilización. Todos los tratamientos tienen limitaciones y tanto sus ventajas como sus limitaciones son los que definen sus campos de aplicación.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACION

3.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

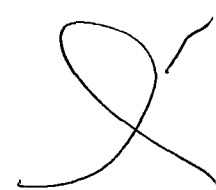
La industria textil es uno de los sectores de mayor complejidad, debido a que se trata de un sector heterogéneo, formado principalmente por pequeñas, medianas y grandes empresas.

Tabla No 1.1

Número de empresas exportadoras de textiles y confecciones según tamaño.

EMPRESAS	2000	2001	2002	2003	2004
GRANDES	28	29	28	29	39
MEDIANAS	43	51	55	59	73
PEQUEÑAS	653	728	809	923	1000
TOTAL	724	808	892	1011	1112

Fuente: Juan Pablo Céspedes. PROMPEX. 2005.



La industria textil presenta problemas medioambientales vinculados principalmente al uso y la gestión del agua. La industria textil consume diariamente grandes cantidades de agua en la mayoría de sus procesos. Dichos efluentes se caracterizan generalmente por su elevada demanda química de oxígeno (DQO), elevada temperatura, alto contenido de color, pH inestable, sólidos en suspensión y compuestos orgánicos como puede verse en la tabla No 1.2:

Tabla 1.2
Características de efluentes en la Industria Textil.

Parámetro	Rango prevaliente (mg/L)
BOD5	80-6000
COD	150-12000
TDS	15-8000
TSS	2900-3100
pH	7-9
Color (Pt-Co)	50-2500
Cloruros	1000-1600

Fuente: Adel Al Kdasi y otros (2004)

Se puede observar en las aguas residuales generadas:

- Gran variabilidad de caudal y carga contaminante.
- La mayor contaminación se encuentra en forma soluble
- Aguas generalmente coloreadas.

- Carga orgánica fuerte.
- Presentan elevada DQO, elevada temperatura, pH inestable, sólidos en suspensión.

Desde Setiembre del 2013, se controlan los residuos y efluentes que generan las empresas producto de su actividad comercial. Habrá un control con sanciones económicas y corte de servicio eventualmente, para quienes no cumplan los valores máximos admisibles en las descargas de aguas residuales en las alcantarillas. Por eso las empresas textiles y de otros tipos, desde pequeñas hasta grandes plantas tienen que instalar sistemas de tratamiento y control de sus efluentes en sus ambientes. Los parámetros de control serán: La Demanda Bioquímica de Oxígeno, la demanda Química de Oxígeno, sólidos totales suspendidos, aceites y grasas; y de otro lado, metales como aluminio, arsénico plomo mercurio y otros elementos.

EL Decreto Supremo No 021-2009-VIVIENDA del 20 de Noviembre de 2009, establece en su anexo 1, los valores máximos permisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario:

Tabla 1.3

Valores máximos permisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario

PARAMETRO	UNIDAD	EXPRESIÓN	VMA PARA DESCARGAS
			AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L	DBO ₅	500
Demanda Química de Oxígeno(DQO)	mg/L	DQO	1000
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	S.S.T.	500
Aceites y grasas	mg/L	A y G	100

Fuente: Decreto Supremo No 021-2009-VIVIENDA

3.2. FORMULACION DEL PROBLEMA

3.2.1. PROBLEMA GENERAL

¿Será posible reducir los compuestos orgánicos persistentes de agua residual Sintética de la industria textil empleando el método foto-Fenton?

3.2.2. PROBLEMAS ESPECIFICOS

1. ¿Cómo se determinará el nivel de carga orgánica en el agua residual sintética?
2. ¿Cuáles son las variables de proceso importantes en el tratamiento fotoquímico de un agua residual textil sintética?

3. ¿Cuáles son los valores óptimos de las variables de proceso en un tratamiento fotoquímico del agua residual textil sintético?.

3.3 OBJETIVOS Y ALCANCES DE LA INVESTIGACION

3.3.1 OBJETIVO GENERAL

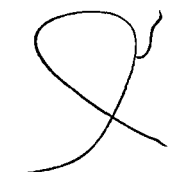
Desarrollar un Sistema Fotoquímico para la reducción del contenido de compuestos Orgánicos persistentes en agua residual sintética de la industria textil.

3.3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Determinar el DQO en el efluente textil sintético luego del tratamiento.
2. Estudiar los efectos de las variables de proceso sobre la eficiencia del tratamiento.
3. Determinar variables de proceso en sus valores óptimos.

ALCANCE DE LA INVESTIGACION

El presente trabajo que se desarrollará corresponde al tipo de investigación aplicada dentro del campo de la Ingeniería Química.

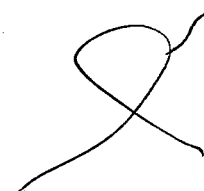


3.4 IMPORTANCIA Y JUSTIFICACION DEL PROYECTO

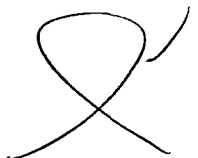
La protección y conservación de la salud de las personas y de los recursos naturales constituye hoy en una de las principales preocupaciones sociales. Entre éstos destaca de sobremanera el agua como un bien preciado y escaso, lo que conduce a se realice un tratamiento adecuado para su uso o reciclaje. La necesidad de preservar este recurso saludable ha conducido a la búsqueda de nuevos métodos de tratamiento eficientes para la eliminación de compuestos orgánicos contaminantes como son los colorantes que se aplican en el proceso de teñido en la industria textil, debido a su toxicidad o baja biodegradabilidad; a todo esto hay que añadir que las normativas legales son cada vez más exigentes con criterios más exigentes de calidad lo que implica una mayor y mejor depuración de las aguas.

Se tienen como justificaciones de la investigación aspectos:

- **TECNICO:** Los procesos de Oxidación Avanzados son una tecnología alternativa apta para el tratamiento de aguas, y es lo que se pretende desarrollar y aplicar con la ejecución de este trabajo.
- **AMBIENTAL:** Se pretende contribuir mediante el empleo de estas técnicas, a la reducción de la contaminación ambiental por orgánicos persistentes por parte de efluentes industriales en la industria textil.



- **ECONOMICO:** Si bien estas técnicas todavía no son económicamente competitivas (debido al alto costo de reactivos como el peróxido y empleo de energía extra debido a que requiere una fuente de radiación) comparado por ejemplo con tratamientos biológicos, en la actualidad es uno de los métodos que tienen mayor proyección a ser empleadas más intensamente en un futuro próximo.



IV. MARCO TEORICO

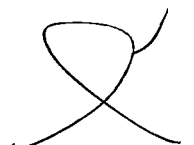
4.1 ANTECEDENTES DEL PROBLEMA:

Kang y otros (1999), describe el uso del proceso foto fenton para la remoción de color de agua residual textil, a través de una muestra sintética. Se reporta remociones de color de hasta 96% en 30 minutos bajo las condiciones estudiadas.

Montserrat et al. (2002), hace uso simultáneo de reactivo Fenton e irradiación para el tratamiento de agua residual textil generado durante el proceso de blanqueo es estudiado. Estudia los principales parámetros que gobiernan el sistema reactivo complejo. Concentraciones de Fe(II) entre 0 a 400 ppm y H₂O₂ entre 0 y 10000 ppm son usados. También se estudian efectos de temperatura entre 25 a 70 °C. Prueban que el tratamiento es altamente efectivo para este tipo de aguas.

Rodríguez (2003), realiza un estudio muy detallado en varias unidades experimentales. Trabaja con varias sustancias persistentes representativas. Presenta un análisis detallado del efecto de variables en el proceso. Presenta un fundamento teórico del tema muy bueno.

Blanco (2009), encuentra condiciones apropiadas para cada tratamiento, tanto el proceso Fenton como el Foto Fenton consiguieron reducir la concentración de materia orgánica del efluente textil entre 65 y 75% respectivamente. El proceso acoplado biológico-Fenton llegó a degradar un 92%, por lo que muestra resultados superiores.



Rodriguez Carmen y otros (2009), realizan la remoción de compuestos orgánicos y color desde residuales sintéticos, simulando un agua residual de proceso de algodón. Emplean tratamiento combinado Fentón-Biológico en un reactor Batch secuencial. Metodología de diseño experimental ha sido aplicado para la el proceso de oxidación química en orden a determinar valores de temperatura, concentración ión ferroso y concentración de peróxido de Hidrógeno que maximice la remoción de carbono orgánico disuelto y color y se incremente la biodegradabilidad del efluente. Estudios adicionales de oxidación biológica del agua residual sometido al proceso Fentón han sido llevados a cabo durante 15 ciclos. Los resultados obtenidos permiten concluir que la combinación de los dos tratamientos proveen mucho mejor remoción de materia orgánica disuelta y color. Sin embargo, la máxima remoción de materia orgánica en el proceso integrado es particularmente efectiva cuando la pre-oxidación Fenton es llevada a cabo bajo condiciones que promueven el máximo incremento en la biodegradabilidad en el agua residual.

Zapata (2011), propone una estrategia de diseño de un sistema industrial que integra los procesos de foto fenton solar y oxidación biológica para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con plaguicidas.

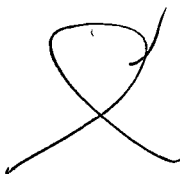
Realiza un estudio detallado del proceso de degradación de plaguicidas con aguas modelo con objeto de profundizar en los mecanismos de reacción y determinar condiciones de operación más favorables. Se realizó ensayos de degradación de una mezcla de plaguicidas a tres concentraciones, diferentes temperaturas de operación y el efecto de la salinidad.

La eficiencia del proceso a escala industrial resulto ser de 84% (35 % del proceso foto Fenton y 49% del biotratamiento), valor inferior a los obtenidos en planta piloto.



Blanco y otros (2014), Oxidación foto-Fenton en combinación con un reactor Batch de secuenciamiento aerobio ha sido investigado a escala de banco para degradar y reusar un agua residual textil con un contenido de carbono orgánico total (COT)=390 mg/L y Demanda Química de Oxígeno (DQO)=1560 mg/L O₂. Las variables independientes que han sido consideradas para la evaluación del proceso oxidativo fueron la temperatura, concentraciones de H₂O₂ y Fe(II). Los mejores resultados en el tratamiento han sido obtenidos aplicando proceso fotofenton y una etapa de pulido, con una reducción de 75% de COT después de 25 ciclos. El proceso foto-Fenton acoplado con las condiciones: [Fe(II)]=66,5 mg/L, [H₂O₂]=1518 mg/L, T=25 °C y pH=2,7 consigue una reducción de DQO y COT de 97 y 95 % respectivamente. Finalmente en orden a conseguir calidades de agua para su re-uso interno, el agua resultante ha sido acondicionado empleando osmosis inversa.

Torrades Francesc y otros (2014), realizan un trabajo empleando reactivo fenton y radiación UV a escala de laboratorio para el tratamiento de un agua residual real de una empresa textil española. Metodología de superficie de respuesta y un diseño factorial 2³ han sido empleados para evaluar los efectos de las tres variables independientes del proceso oxidativo: Temperatura y concentraciones Fe(II) y H₂O₂. En la optimización del proceso se obtuvo como coeficiente de correlación del modelo(R²) de 0,985 y 0,99 para los tratamientos Fenton y foto-Fenton respectivamente. Condiciones de reacción óptima fueron: pH=3, T=298 K, [H₂O₂]=73,5 mM, [Fe(II)]=1,79 mM y tiempo de tratamiento de 2 horas para un agua residual con DQO inicial de 1705 mg/L O₂. La combinación de tratamientos Fenton y foto-Fenton ha sido altamente efectivo para el tratamiento del agua residual textil con resultados de 62,9% y 76,3% en



la reducción de DQO para tratamiento Fenton y foto-Fenton respectivamente.

R. Manenti et al (2014), La performance de un sistema de tratamiento multietapa para tratar un agua residual real ha sido investigado es este estudio. Proceso de electrocoagulación (EC), oxidación foto-Fenton y degradación biológica de lodos activos han sido integrados en modo batch. La performance del sistema de tratamiento integrado ha sido evaluado de acuerdo a tres variables de respuesta: Demanda Química de Oxígeno (DQO), carbono orgánico disuelto (COD) y índice de biodegradabilidad. Basado en pruebas preliminares, el tratamiento EC ha sido apropiado como primera etapa del sistema integrado, seguido del proceso foto-Fenton. Un foto reactor ha sido utilizado para estudiar la influencia de las variables foto-Fenton sobre la performance del proceso. Basado en las mejores condiciones del foto reactor, el mejoramiento de algunos indicadores biológicos relacionados a la biodegradabilidad de contaminantes orgánicos ha sido investigado en un foto-reactor a escala piloto. Un reactor biológico de lodos activados a escala de laboratorio ha sido empleado como etapa final de tratamiento en orden a conseguir los límites de descarga exigidos por la legislación para cuerpos de agua. Degradación parcial de contaminantes orgánicos ha sido alcanzado por el proceso de electrocoagulación con una reducción de 36 % en DQO. En la segunda etapa de tratamiento, un índice de biodegradabilidad de 70% ha sido conseguido por ajuste de las condiciones foto-Fenton a 100 mg Fe²⁺/L, pH=2,8, 12 mM de H₂O₂ y 6,9 kJ/L de energía acumulada. Desde un DQO inicial de 1200 mg O₂/L en el agua residual textil, se llegó a un DQO de 139 mg O₂/L en el efluente, a la salida del proceso biológico que está por debajo de los límites establecidos por la legislación Portuguesa.



4.2 COLORANTES:

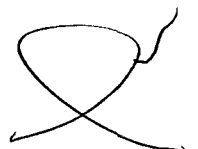
Teñido es una de las etapas más importantes en el proceso húmedo que envuelve cambiar el color del textil usando colorantes. Diferentes tipos de textiles son coloreados empleando diferentes tipos de colorantes.

Los colorantes más comúnmente empleados para textiles de celulosa son los colorantes reactivos. Otros tipos de colorantes empleados son los colorantes directos, colorantes de azufre, colorantes índigo y colorantes naftol.

Los colorantes reactivos son los colorantes más importantes para el teñido de fibras celulósicas. Durante el proceso de teñido no todo el colorante que es aplicado es fijado y hay una porción de este colorante que permanece no fijado. Estos colorantes no fijados se encuentran en altas concentraciones en aguas residuales textiles.

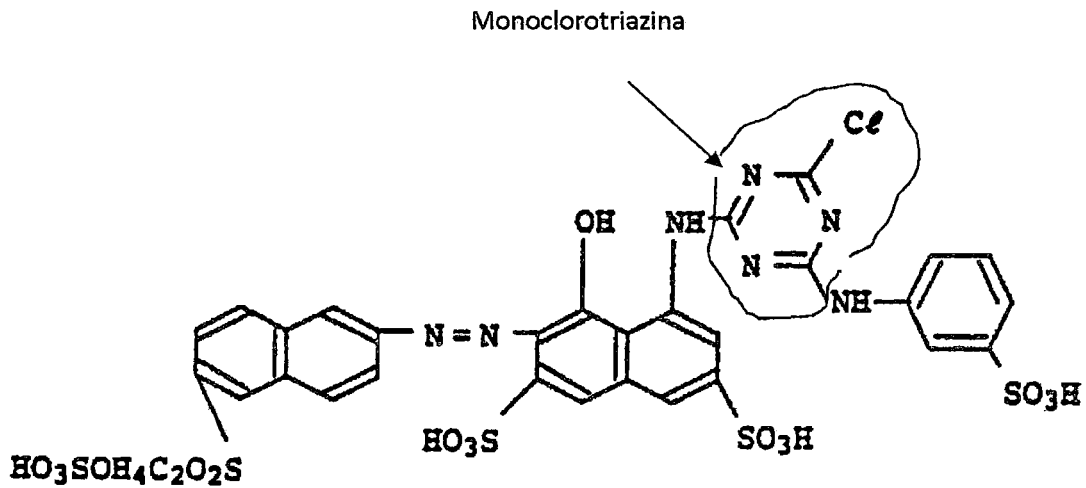
Los colorantes reactivos son de dos tipos (Ghaly y otros, 2014): Homobifuncional y heterobifuncionales. Los colorantes reactivos homobifuncionales contienen dos grupos monoclorotriazina y los colorantes reactivos heterobifuncionales contienen un grupo monoclorotriazina y un grupo vinil sulfona. Bajo condiciones alcalinas alrededor de un 50 a 70% de colorante es fijado sobre la fibra en colorantes que tienen un grupo reactivo y alrededor de 80-95 de colorante es fijado empleando colorantes conteniendo dos grupos reactivos.

Para este estudio se van a utilizar colorantes reactivos, que son los más difíciles de tratar. Los colorantes reactivos son sustancias de estructuras no saturadas, orgánicas y solubles en agua en medio ácido, básico y neutro, se preparan comercialmente para tener uno o dos átomos de cloro que reaccionen con la celulosa formando enlaces covalentes con los grupos



nucleofilos de la fibra. Obedecen a la misma estructura básica, es decir todos pertenecen al grupo cromóforo denominado monoclorotriazina:

Figura No 4.1
Estructura de una molécula de colorante



Fuente: Shore John. Colorants and Auxiliaries. Organic Chemistry and application properties. Volume 1: Colorants. Second Edition.

Los colorantes reactivos tipos monoclorotriazina y diclorotriazina, son aplicados por el método de agotamiento, se usan normalmente a temperaturas entre 80 a 85 °C. Tienen la posibilidad de teñir todo tipo de celulosa con las siguientes ventajas:

- Excelente rendimiento de color
- Excelente compatibilidad
- Consistente nivel de repetición de tintura a tintura

Se deben aplicar en un medio acuoso y con buena agitación que en ellos compiten tres reacciones: reacción entre colorante y fibra, reacción entre agua y colorante (hidrólisis) y autoasociación o reacción entre moléculas de colorante. La reacción que se desea es la primera, la segunda puede reducirse controlando el pH y la temperatura.



La tintorería estudia los cuerpos coloreados desde el punto de vista científico. Para ello usa los cromóforos, moléculas activas cuya característica principal es dar color, transformando al hidrocarburo incoloro en cromógeno, pero este cromógeno no es un colorante hasta que se introduce en la molécula otro grupo de átomos llamados auxócromos.

GRUPOS CROMÓFOROS:

Aquellos compuestos que tienen electrones resonando a determinada frecuencia y por eso absorben luz y al unirse refuerzan la absorción por radiación. Los cromóforos imparten color a la molécula. Entre los grupos más importantes de cromóforos se tienen:

Figura No 4.2

Principales Grupos Cromóforos

PRINCIPALES GRUPOS CROMOFOROS		
—N=N—	Azo	 Paraquinona
>C=S	Tiocarbonilo	
—N=O	Nitroso	
—C=C—	Etilénico	 Ortoquinona
>C=O	Carbínol	
—C=N—	Azometino	
—S=S—	Disulfuro	

Fuente: Shore John. Colorants and Auxiliaries. Organic Chemistry and application properties. Volume 1: Colorants. Second Edition.



GRUPOS AUXOCROMOS:

Son responsables de la fijación al sustrato a teñir, son capaces de fijar la molécula del colorante y en algunos casos de intensificar la labor de los cromóforos. Los grupos auxócromos más importantes son:

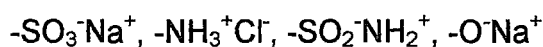
Figura No 4.3

Grupos auxócromos más importantes

GRUPOS AUXOCROMOS	
— OH	Hidróxilo
— NH ₂	Amino
— COOH	Carboxilo
— N $\begin{matrix} / R \\ \backslash H \end{matrix}$	Amino monosustituido
— N $\begin{matrix} / R \\ \backslash R \end{matrix}$	Amino disustituido
— CO — r	Ácido (r = radical de ácido graso)
— SO ₃ H	Sulfónico
— SR	Sulfuro

Fuente: Shore John. Colorants and Auxiliaries. Organic Chemistry and application properties. Volume 1: Colorants. Second Edition.

En conclusión, los colorantes son sustancias fluorescentes o de color intenso que imparten color a una sustancia incolora o a un sustrato por medio de una absorción selectiva de luz. Sus moléculas están constituidas por tres grupos funcionales: el cromóforo, que es el grupo responsable de la absorción de luz, dándole propiedad de color a la molécula; los auxocromos, que le dan afinidad por la fibra e intensifican el color y el solubilizador que le da afinidad a solventes diversos y está dado por la presencia de iones del tipo:

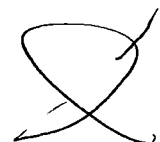


TINTURA CON COLORANTES REACTIVOS:

La tintura es el fenómeno que se produce, cuando un colorante soluble o dispersable en fase líquida, es absorbido por un sustrato, en este caso las fibras textiles de algodón, de forma que las moléculas de colorante penetren en el interior de la tela y queden unidos en virtud de fuerzas de tipo químico o físico-químico de tal manera que el sustrato teñido presenta resistencia a la deserción del colorante cuando se encuentra de nuevo en fase líquida.

Aunque la mayoría de las gamas comerciales de algunos colorantes comprenden varios de estos, recorriendo los matices del amarillo verdoso al turquesa, la mayoría de las formulaciones emplean generalmente mezclas de dos (combinación binaria) o tres colorantes (combinación terciaria o tricromática). Por consecuencia, es esencial que todos los miembros individuales de una gama dada de colorantes, sean compatibles uno al otro, mostrando propiedades semejantes de conducta y rapidez al teñido.

Ejemplos de estructuras de colorantes reactivos se dan en la Figura No 4.4. **Procion MX** es un colorante reactivo frío que puede ser empleado a temperatura ambiente. Estos colorantes reactivos de fibra producen color dentro de la fibra mejor que sobre su superficie. Son excelentes para aplicaciones directas con métodos de inmersión, por impresión, etc. Son inactivos cuando no están expuestas a condiciones alcalinas. **Cibacrón F** es otro colorante reactivo comúnmente empleado. Semejante al Procion MX estos trabajan a temperaturas ligeramente calientes (40-48 °C). No tienen un amplio rango de colores efectivos sobre fibras de celulosa. El **Sabacron F** trabaja en forma similar a Procion MX y también requiere de ligero calentamiento (40-48 °C). **Drimaren K** son colorantes reactivos que son



estables en forma líquida o en polvo. Pueden ser empleados bajo un rango de temperaturas amplio (30-50 °C) con temperaturas de teñido en frío o caliente. Apropriados para colorear todo tipo de fibras de celulosa. **Remazol** son un grupo de colorantes que son menos reactivos comparados con Procion MX. Esta condición puede ser superada si se incrementa el pH o por calentamiento de la solución coloreada.

Colorantes directos son aplicados en un baño en solución acuosa conteniendo electrolitos y sales iónicas. Estos colorantes no forman enlaces fuertes, para mejorar esto se emplean sales iónicas. Se aplican a temperaturas de 79 a 94 °C. Tienen como ventaja ser más baratos que los otros colorantes.



Figura No 4.4
Estructuras de Colorantes reactivos

Procion MX	
Cibacron F	
Sabracron F	
Drimarene K	
Remazol	

Fuente: Ghaly y otros (2014)

4.3. TECNOLOGIAS AVANZADAS DE OXIDACION

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus. Las TAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y col. [3], quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la



generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras tecnologías avanzadas, recurren, además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

Las TAOs son especialmente útiles como pre tratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de pos tratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

¿Cuál es la explicación de la eficiencia de estas técnicas? Los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, $\bullet\text{OH}$. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 .

TECNOLOGIAS AVANZADAS DE OXIDACION FOTOQUIMICA

Para producir cambios fotoquímicos en una molécula, el sistema debe irradiarse con luz de energía en el rango UV-visible. El espectro visible cubre longitudes de onda entre 400 y 800 nm. El rango UV se divide usualmente en cuatro regiones, UVA (llamada también luz UV cercana, larga o negra), UV-B, UV-C (luz UV corta) y luz UVV (luz ultravioleta de vacío).



Usualmente, la luz aumenta apreciablemente la velocidad de reacción de las TAOs en comparación con la misma tecnología en ausencia de iluminación. Como fuente de luz, se pueden usar lámparas de mercurio o xenón de arco de alta presión, que tienen buena emisión en el UV-cercano. Algunas aplicaciones requieren irradiación en el rango UV-corto y para ello son fácilmente asequibles las lámparas germicidas.

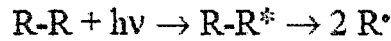
El uso de luz solar asegura un considerable ahorro de energía así como instalaciones industriales más seguras. La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos.

Las TAOs mediadas por luz no son adecuadas para procesar mezclas de sustancias de elevado coeficiente de absorción, o con altos tenores de sólidos en suspensión, pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

FOTÓLISIS DIRECTA:

Es posible usar un proceso fotolítico directo, sin adición de reactivos químicos, para el tratamiento de aguas y efluentes acuosos. Es importante tener en cuenta que, por ejemplo, un fotón de 254 nm equivale a 4,89 eV, energía suficiente para producir rupturas homolíticas y heterolíticas en moléculas. La irradiación directa conduce a la promoción de una molécula en el estado fundamental a un estado excitado, tales estados excitados pueden sufrir, entre otros procesos, homólisis, heterólisis o fotoionización. En la mayoría de los casos, la ruptura homolítica produce radicales:

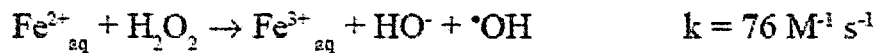




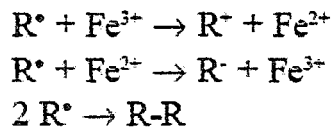
Estos radicales inician reacciones en cadena y producen productos finales de más bajo peso molecular.

REACCION DE FENTON:

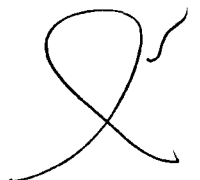
Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba $\bullet OH$ por la ecuación:

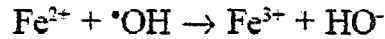


Los radicales $\bullet OH$ pueden oxidar la materia orgánica produciendo radicales orgánicos, que a su vez pueden ser oxidados adicionalmente por Fe^{3+} , reducidos por Fe^{2+} o dimerizados, de acuerdo a la siguiente secuencia:

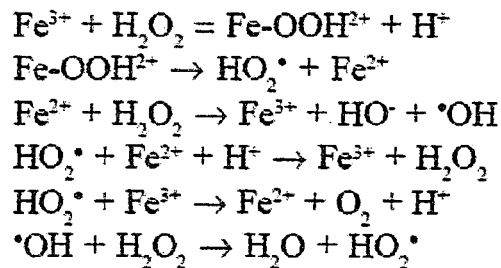


$\bullet OH$ puede también oxidar Fe^{2+} , originando la siguiente reacción improductiva:

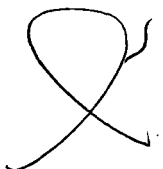




A pH ~ 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone H₂O₂ en O₂ y H₂O a través de un mecanismo en cadena:

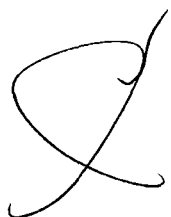


El proceso puede ser iniciado por Fe³⁺, y entonces se conoce como «tipo Fenton». Esta reacción es, sin embargo, lenta y HO₂• es mucho menos reactivo que •OH. El par Cu(II)/Cu(I) puede jugar el mismo rol que el par Fe(III)/Fe(II). El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de •OH, pero un exceso de iones Fe²⁺, H₂O₂, radical perhidroxilo o halógenos (si están presentes) pueden actuar como atrapadores de •OH. En presencia de exceso de peróxido, la concentración de Fe²⁺ es baja comparada con la de Fe³⁺, porque la constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con H₂O₂ es alta, y el Fe(II) se oxida a Fe(III) en segundos o minutos. Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton es simplemente debido al ciclo catalítico de descomposición de H₂O₂, y que el reactivo de Fenton con exceso de H₂O₂ es esencialmente un proceso de Fe³⁺/H₂O₂. El grado y la velocidad total de mineralización son



independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe(II); como contrapartida, las sales de Fe(III) producen una concentración estacionaria de Fe(II). Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. En contraposición, requiere una alta concentración de Fe y la adición continua o intermitente de Fe(II) y H₂O₂. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para el atrapamiento de •OH.

Aunque la velocidad de degradación aumenta con la concentración de Fe²⁺, no se observa efecto por arriba de un cierto valor; en contraposición, debe evitarse una gran cantidad porque contribuye a aumentar el contenido de las sales totales disueltas en el efluente. Generalmente, la velocidad de reacción es muy alta hasta el consumo completo de H₂O₂. Teóricamente, la relación estequiométrica molar H₂O₂/sustrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el •OH. La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción. Obviamente, el H₂O₂ debe ser



completamente eliminado antes de pasar el efluente a un tratamiento biológico.

La actividad catalítica máxima del sistema Fe(II)/Fe(III)-H₂O₂ es a pH alrededor de 2,8-3,0. A pH > 5 se genera Fe(III) particulado; si bien se generan así barros que obligan a su posterior gestión, es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente. La complejación de Fe(III) con H₂O₂ se inhibe a pH menores; por ello, debe mantenerse el pH constante. En el laboratorio, el agregado del metal se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de éstas se vuelve prohibitivamente caro, y normalmente se usa Fe(NH₄)₂(SO₄)₂, que contiene 20% de hierro activo. Se han usado otros compuestos de hierro, incluyendo sólidos como la goetita, por ejemplo, en la destrucción de tricloroetileno. Por lo general, en la reacción de Fenton no se logra la mineralización completa; se forman intermediarios resistentes al tratamiento (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el •OH, y predomina la reacción improductiva. A veces, pueden formarse productos más tóxicos que los iniciales, como quinonas, cuya presencia debe controlarse cuidadosamente. Actualmente se cree que otras especies, de Fe(IV) o Fe(V) (como FeO³⁺ y complejos de ferrilo o perferrilo), son en realidad los agentes activos del proceso.

El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados. Es un



buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como Hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO. También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pre tratamiento de compuestos no biodegradables y para el tratamiento de suelos.

Los caudales a tratar y las concentraciones de los contaminantes determinan a grandes rasgos condiciones en las cuales las TAOs pueden resultar una variante interesante a los procesos de cloración tradicional o de tratamiento biológico. En general, las TAOs son más adecuadas para tratar caudales (o volúmenes) pequeños y medianos, y concentraciones no muy elevadas. Su gran utilidad está centrada en el procesamiento de aguas residuales resistentes a los tratamientos convencionales. En ese sentido, las TAOs son técnicas complementarias con las tradicionales (en especial con el tratamiento biológico).

4.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DOE):

El diseño de experimentos es una aproximación estructurada, sistemática y rigurosa para resolver un problema que aplica principios y técnicas a una colección de datos para asegurar que se tiene una generación de conclusiones validas, defendibles y con soporte. Es un método empleado para determinar las relaciones entre los diferentes factores que afectan un proceso (Xs) y la salida o respuesta del proceso (Y). Se tienen cuatro campos generales de aplicación del diseño de experimentos: Comparativo, caracterización/cribado (que factores son



los más importantes para la salida del proceso), modelamiento (construir un modelo matemático que asegura un buen estimado de la salida del proceso como una función de los factores) y optimización (ajustar los parámetros óptimos de un proceso, por ejemplo, determinar el nivel de cada factor del diseño que optimiza la respuesta del proceso).

Imprescindibles para un diseño de experimentos son:

1. La Respuesta(s)
2. Los Factores
3. Un modelo

Una respuesta es un resultado medible, por ejemplo, el rendimiento de una reacción en un proceso químico. Un factor es cualquier variable que se piensa puede afectar la respuesta de interés. Se tienen como tipos de factores: continua, aquellos que toman un valor en un intervalo y categórica, que tienen un número de niveles discreto, por ejemplo el tipo de catalizador empleado, tipo de electrodo, etc. Un modelo es un sustituto matemático simplificado del proceso.

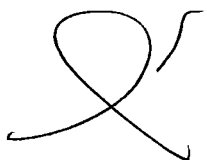
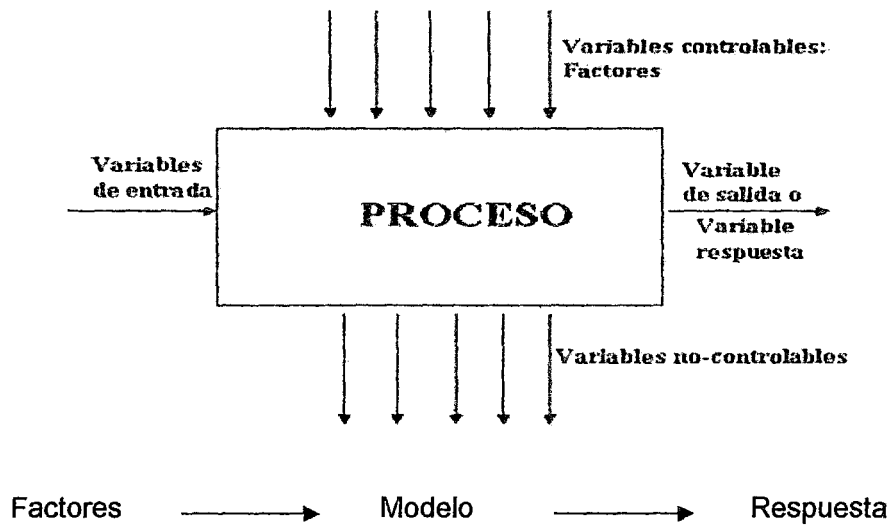


Figura 4.5

Representación esquemática considerando los factores y la respuesta de un proceso.

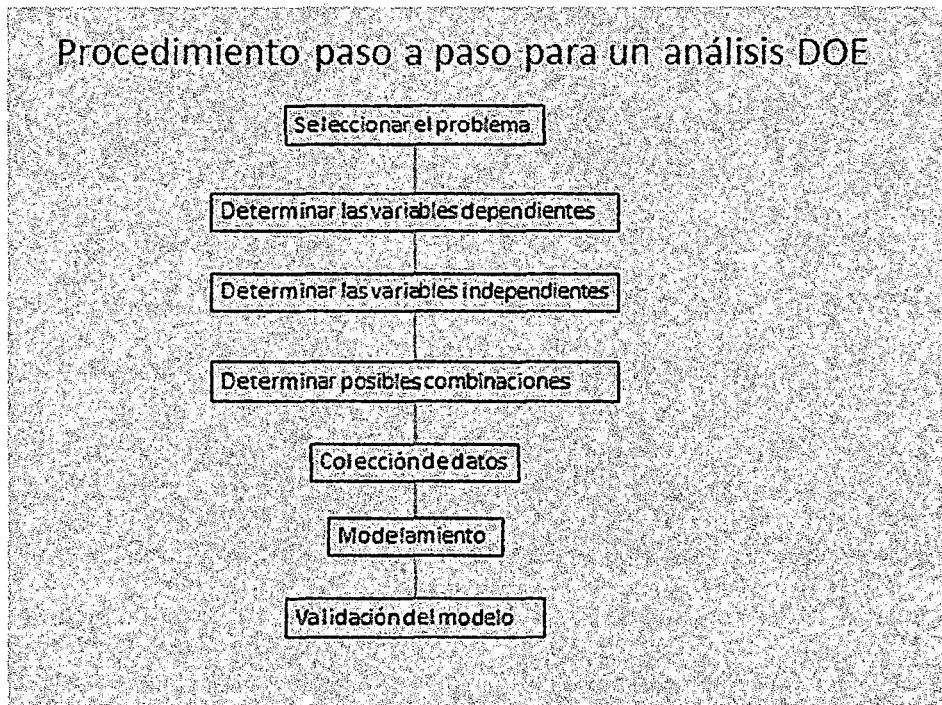


Fuente: KUEHL, R. (2001)

Un procedimiento sistemático paso a paso para una aplicación efectiva de un diseño de experimentos está dado por:

Figura No 4.6

Procedimientos a considerar para un Análisis DOE



Fuente: KUEHL, R. (2001)

Se tienen varias clases de diseños, dependiendo del propósito y el número de factores a ser estudiados. Estos pueden ser resumidos de la forma:

Figura No 4.7

Clases de diseños, dependiendo del propósito y el número de factores a ser considerados

APROXIMACIONES DOE:

Número de Factores	Propósito	
	Tamizado/Estudio de los efectos de los factores	Construir un modelo/optimizar un proceso de salida
2-4	Diseños factoriales completos Diseños factoriales fraccionales	Diseño compuesto central Diseño Box-Behnken
5 o más	Diseños factoriales fraccionales Diseño Plackett-Burman	Reducir el número de variables

Fuente: KUEHL, R. (2001)

TERMINOLOGIA DOE:

EXPERIMENTO CONTROLADO: Un estudio donde los tratamientos son impuestos sobre la unidad experimental en orden a observar una o más respuestas.

FACTOR: Una variable que potencialmente afecta la respuesta. Por ejemplo: la temperatura, el tiempo, la composición química, etc.



TRATAMIENTO: Una combinación de uno o más factores.

NIVELES: Los valores que puede tomar un factor. Por ejemplo, en variable codificada para dos niveles: -1,+1, para tres niveles: -1, 0, +1.

EFEECTO: En cuanto un factor principal o interacción entre dos factores influencia la respuesta o respuestas.

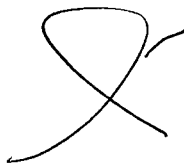
ESPACIO DE DISEÑO: Rango de valores sobre los que los factores son variados.

PUNTOS DE DISEÑO: Los valores de los factores a la cual es llevado a cabo el experimento. Un punto de diseño es un tratamiento. Usualmente los puntos de diseño son codificados. Por ejemplo un factor a dos niveles es codificado como -1 para el nivel bajo y +1 para el nivel alto.

SUPERFICIE DE RESPUESTA: Desconocido, representa la respuesta media a cualquier nivel dado de los factores en el espacio de diseño.

PUNTO CENTRAL: Empleado para medir la estabilidad, variabilidad del proceso así como chequear la curvatura sobre la superficie de respuesta.

DISEÑOS FACTORIALES: Son buenos experimentos preliminares. Un tipo de diseño factorial conocido como diseño factorial fraccional son a menudo empleados para encontrar los pocos factores significantes "vitales" desde un grupo de grande de factores potenciales. Es también conocido como un experimento de cribado y son también empleados para curvatura de superficie de respuesta.



Una de las mayores aplicaciones de diseños factoriales es en experimentos de cribado, que son experimentos en la cual muchos factores son considerados y el objetivo es identificar aquellos factores que tienen efectos grandes sobre la respuesta.

DISEÑO FACTORIAL COMPLETO: Cada combinación de niveles de factor (por ejemplo, cada posible tratamiento) es medido. Diseños 2^k son los más populares, con cada factor a dos niveles: El nivel bajo -1 y el nivel alto +1.

RESOLUCIÓN DE UN DISEÑO: Es la habilidad para separar efectos principales e interacciones de orden bajo unos de otros. Mientras más alta sea la resolución, mejor el diseño experimental.

REPLICACION: Es cuando se repite el diseño una 2da, 3ra, etc vez. Por ejemplo si su diseño es $2^2=4$ pruebas y desea 3 réplicas, entonces su experimento tiene $3 \times 2^2=12$ pruebas. Una replica no es lo mismo que medidas repetidas que se hace sobre la misma unidad. Replicación va a ayudar a tener estimados de efectos más exactos. Réplicas deben ser pruebas que se realizan casi al mismo tiempo (por ejemplo el mismo día) para asegurar que todas las condiciones controladas del experimento son aproximadamente las mismas. Si esto no es posible es mejor utilizar bloques de experimentos.

DISEÑOS FACTORIALES COMPLETOS:

Un diseño experimental común es aquel en la que los factores de entrada se ajustan a dos niveles cada uno. Estos niveles son llamados "alto" y "bajo" o +1 y -1, respectivamente. Un diseño con todas las posibles combinaciones alta/baja de todos los factores de entrada es denominado un diseño factorial completo a dos niveles. Si se tienen k factores, cada uno a dos niveles, un



diseño experimental completo requiere 2^k pruebas experimentales. La Tabla No 2, muestra el número de pruebas experimentales necesarias para ejecutar un diseño experimental completo:

Tabla No 4.1

Número de pruebas requeridas para un diseño factorial completo 2^k .

Número de factores	Número de pruebas
2	4
3	8
4	16
5	32
6	64
7	128

Fuente: KUEHL, R. (2001)

Como se muestra en la tabla N. 4.1, cuando el número de factores es 5 o mayor, un diseño factorial completo requiere un número grande de pruebas y no es muy eficiente. En tales casos es recomendable realizar un diseño factorial fraccional o un diseño de Plackett-Burman.

Como ejemplo, considerar un diseño factorial completo a dos niveles para tres factores, denominado un diseño 2^3 . Gráficamente un diseño de este tipo se puede representar como un cubo (ver Figura No 4.8), donde las flechas muestran la dirección de incremento de los factores. Los números "1" a "8" en las esquinas del cubo hacen referencia a la tabla de diseño con los órdenes estándar de las pruebas.

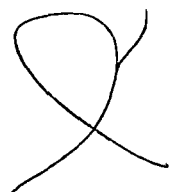


Figura No 4.8

Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, factores X_1 , X_2 y X_3

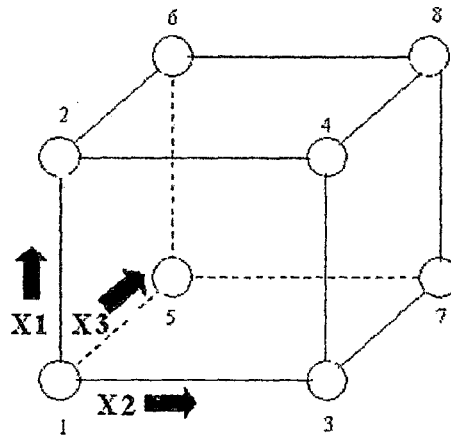


Tabla No 4.2

Tabla de Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, mostrando el orden de pruebas experimentales

Prueba experimental	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	1
6	+1	-1	1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Fuente: KUEHL, R. (2001)

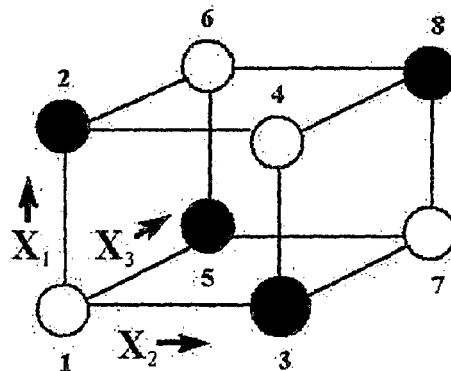
DISEÑO FACTORIAL FRACCIONAL:

Cuando el número de factores en un diseño 2^k aumenta, el número de pruebas para un diseño completo replicado crece rápidamente, en tales casos, es difícil llevar a cabo el diseño completo y un diseño factorial fraccional es requerido. Si el experimentador puede asumir que ciertas interacciones de un número grande de factores son despreciables, información de órdenes de interacción más bajos pueden ser obtenidos por pruebas de una fracción ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, etc) del total requerido para un diseño 2^k completo. Este tipo de estrategia se llama diseño factorial fraccional. El diseño factorial fraccional debe tener propiedades deseables de ser balanceado y ortogonal.

Por ejemplo, considerar un diseño factorial completo a dos niveles con tres factores, denominado diseño 2^3 , este implica ocho pruebas experimentales (sin contar repeticiones ni pruebas centrales). Gráficamente este diseño se puede representar de la forma:

Figura No 4.9

Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, factores X_1 , X_2 y X_3



Fuente: KUEHL, R. (2001)

Un diseño factorial completo requerirá de 8 pruebas (ver Tabla No 4.2). Un diseño factorial fraccional $\frac{1}{2}$ (un diseño $2^{k-p}=2^{3-1}$, la mitad de un diseño completo 2^3), donde k-p son llamados factores básicos, y los factores p, son los factores adicionales, requerirá de 4 pruebas:

Tabla No 4.3

Tabla de Diseño 2^{3-1} con la columna X_3 ajustada a $X_1 * X_2$:

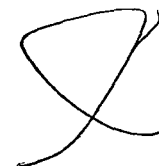
Prueba experimental	X_1	X_2	$X_3=X_1 * X_2$
1	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	+1

Tabla No 4.4

Tabla de Diseño 2^{3-1} equivalente, con la columna X_3 ajustada a $-X_1 * X_2$:

Prueba experimental	X_1	X_2	$X_3=-X_1 * X_2$
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	+1
3	-1	+1	+1
4	+1	+1	-1

Fuente: KUEHL, R. (2001)



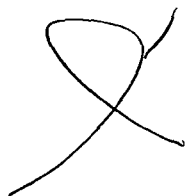
En general, un diseño factorial fraccional regular 2^{k-p} , es construido desde un diseño factorial completo, generando los $k-p$ factores básicos, que se denomina diseño factorial base.

DISEÑOS DE CRIBADO DEFINITIVO:

Jones y Nachtseim (2011), proponen una nueva clase de diseños de cribado definitivo de tres niveles por factor en la presencia de efectos de segundo orden. Lo útil de estos diseños es que requieren pocas pruebas experimentales para el estudio de múltiples factores y son más eficientes que los métodos centrales compuestos para estimar ambos los efectos principales y los efectos cuadráticos puros de los factores. Diseños de cribado son atractivos para evaluar el impacto relativo de un número grande de factores sobre una respuesta de interés. Para ello se prefiere evaluar los factores a tres niveles, ya que teniendo tres niveles se permite algunas evaluaciones de la curvatura en la relación factor-respuesta.

Los nuevos diseños propuestos tienen las siguientes propiedades deseables:

1. El número de pruebas experimentales requeridos es uno más el doble del número de factores, por ejemplo para m factores este es $2m+1$.
2. Los efectos principales son completamente independientes de la interacción de dos factores. Como resultado, los estimados de los efectos principales no están parcializados por la presencia activa de interacciones de dos factores independientemente de si las interacciones son incluidas en el modelo.
3. Interacciones de dos factores no están completamente confundidos con otras interacciones de dos factores aunque puedan estar correlacionados.



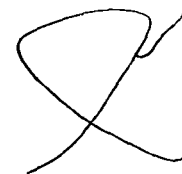
4. Todos los efectos cuadráticos son estimables en modelos compuestos de cualquier número de términos lineales y términos cuadráticos de efectos principales.
5. Los efectos cuadráticos son ortogonales a los efectos principales y no completamente confundidos con efectos de interacción.
6. Con 6 a 12 factores, los diseños son capaces de estimar todos los posibles modelos cuadráticos que envuelven tres o menos factores con alto nivel de eficiencia estadística.

La tabla No 33, muestra la estructura de estos nuevos diseños. Se emplea x_{ij} para denotar el ajuste del factor j para la prueba i . Para m factores, las $2m+1$ pruebas están basadas sobre los m pares fold-over y un punto central global. Cada prueba (excluyendo el punto central) tiene exactamente un factor en su nivel central y a nivel de puntos extremos, estos valores son denotados como ± 1 .

Tabla No 4.5
Estructura de Diseño General para m factores

Par Foldover	Prueba (i)	Niveles de Factor				
		$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$x_{i,3}$	$x_{i,m}$
1	1	0	± 1	± 1	± 1
	2	0	± 1	± 1	± 1
2	3	± 1	0	± 1	± 1
	4	± 1	0	± 1	± 1
3	5	± 1	± 1	0	± 1
	6	± 1	± 1	0	± 1
.
.
.
m	2m-1	± 1	± 1	± 1	0
	m	± 1	± 1	± 1	0
Punto Central	2m+1	0	0	0	0

Fuente: Jones y Natsheim (2011)



Se asume que la respuesta y_i , sigue el modelo:

$$y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^m \beta_j x_{i,j} + \sum_{j=1}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m \beta_{jk} \cdot x_{i,j} x_{i,k} + \sum_{j=1}^m \beta_{jj} x_{i,j}^2 + \varepsilon_i$$

$$i = 1, \dots, 2m + 1$$

Donde los parámetros $\beta_0, \dots, \beta_{mm}$ son constantes desconocidas a ser determinadas.

Las tablas No 4.6 y 4.7 proporcionan el número de pruebas experimentales requeridas para el estudio de cuatro y cinco factores a tres niveles.

Tabla No 4.6

Diseño para 4 factores (m=4)

Prueba (i)	Niveles de Factor			
	$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$x_{i,3}$	$x_{i,4}$
1	0	+1	-1	-1
2	0	-1	+1	+1
3	-1	0	-1	+1
4	+1	0	+1	-1
5	-1	-1	0	-1
6	+1	+1	0	+1
7	-1	+1	+1	0
8	+1	-1	-1	0
9	0	0	0	0

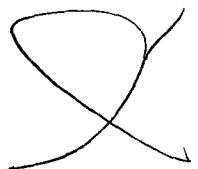


Tabla No 4.7
Diseño para 5 factores (m=5)

Prueba (i)	Niveles de Factor				
	$X_{i,1}$	$X_{i,2}$	$X_{i,3}$	$X_{i,4}$	$X_{i,5}$
1	0	+1	+1	-1	-1
2	0	-1	-1	+1	+1
3	+1	0	-1	-1	+1
4	-1	0	+1	+1	-1
5	+1	-1	0	+1	-1
6	-1	+1	0	-1	+1
7	+1	-1	+1	0	+1
8	-1	+1	-1	0	-1
9	+1	+1	+1	+1	0
10	-1	-1	-1	-1	0
11	0	0	0	0	0

Fuente: Jones y Natscheim (2011)

Es importante indicar que los diseños de cribado definitivo de Jones y Nachtseim sólo se aplican para variables de tipo continuo.

Un uso importante de Diseños de Cribado es que a partir de muchos factores considerados, el objetivo es identificar aquellos factores que tienen efectos importantes en el proceso.

4.5 DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO (DQO)

La demanda química de oxígeno es un parámetro importante para determinar la cantidad de contaminante orgánico en el agua.

El test tiene aplicación amplia en medir carga de contaminantes orgánicos en plantas de tratamiento y en evaluar la eficiencia del tratamiento de un proceso.

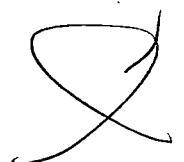
La prueba de DQO no determina la concentración de una sustancia específica; sino que mide el efecto de una combinación de sustancias y condiciones.

Se tienen tres métodos ampliamente usados para determinar la demanda de oxígeno: Dos miden la demanda de oxígeno directamente, la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO). El tercer método, el carbono orgánico total (TOC) mide la demanda de oxígeno indirectamente.

La DBO es uno de los parámetros de importancia en el estudio y caracterización de aguas residuales. Es una medida aproximada del contenido total de materia orgánica presente en una muestra de agua. Esta materia orgánica en condiciones naturales puede ser biodegradada lentamente (oxidada) a CO_2 y H_2O mediante un proceso lento.

En las pruebas de DQO, se acelera artificialmente el proceso de biodegradación que realizan los microorganismos mediante un proceso de oxidación forzada, utilizando oxidantes químicos y métodos debidamente estandarizados.

La Demanda Química de Oxígeno ó DQO, es la cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar químicamente el material orgánico. Difiere de la DBO en que en esta última prueba solo se detecta el material orgánico degradado biológicamente o que es biodegradable. En la determinación de DQO todo el material orgánico (biodegradable y no biodegradable), es químicamente oxidado por el dicromato de potasio en medio ácido en la presencia de un catalizador.



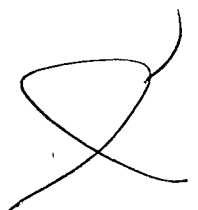
TEST DQO:

El test DQO emplea calor y un oxidante químico fuerte en una solución ácida para oxidar carbono orgánico a CO_2 y H_2O . El DQO es una medida del oxígeno equivalente de la materia orgánica contenida en una muestra que es susceptible a la oxidación por un oxidante químico fuerte. La demanda de oxígeno es determinado por la medición de la cantidad de oxidante consumido usando métodos volumétricos o fotométricos. La prueba no es afectada adversamente por sustancias tóxicas y está disponible en tres horas.

DQO EMPLEANDO DICROMATO:

El dicromato ha sido utilizado para oxidar materia orgánica por más de 70 años. Es preferido sobre los otros oxidantes (persulfato, peryodato, peróxido de hidrógeno, ferrato, perbromato, hipoclorito, ozono, oxígeno, etc) por su habilidad superior de oxidación sobre una gran variedad de muestras y su uso fácil. El test mide el oxígeno equivalente de la cantidad de materia orgánica oxidada por dicromato de potasio en una solución de ácido sulfúrico al 50%. Generalmente un compuesto de plata es adicionado como catalizador para promover la oxidación de ciertas clases de compuestos orgánicos. Un compuesto de mercurio es adicionado para reducir la interferencia por iones cloruro.

Se requiere de un tiempo de digestión de dos horas para reducir la materia orgánica. Después del paso de oxidación, la cantidad de dicromato consumido es determinado por valoración o colorimétricamente. La cantidad de cromo reducido (trivalente) o la cantidad de dicromato no reaccionado (hexavalente) puede ser medido. Al final los productos de reacción son CO_2 , H_2O y varios estados del ión cromo.



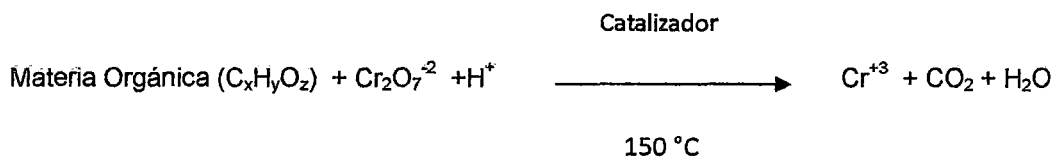
DQO – QUIMICA DEL DICROMATO:

Cuando materia orgánica es oxidada por dicromato en solución de ácido sulfúrico, mucho del carbono es convertido a CO₂. El hidrógeno presente es convertido a H₂O. La reacción está dada, por ejemplo, empleando el Biftalato de potasio como estándar primario:



Iones dicromato (Cr₂O₇²⁻) forman soluciones de color naranja. Cuando dicromato es reducido a ión crómico (Cr³⁺), la solución viene a ser verde.

Para una muestra general se tiene:



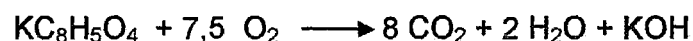
METODO COLORIMETRICO:

DEMANDA DE OXIGENO TEORICA Y EL TEST DE CALIBRACION DE

DQO:

Se emplea como estándar de prueba de DQO al biftalato de potasio (KHP).

La demanda de oxígeno teórica de KHP está dada por la ecuación:



Siete moléculas y media de oxígeno consume una molécula de KHP.

Base peso:

$$mg\ KHP = 1\ mol \times \frac{204,22\ g}{1\ mol} \times \frac{1000\ mg}{1\ g} = 204220\ mg\ KHP$$

$$mg\ O_2 = 7,5\ mol \times \frac{32\ g}{1\ mol} \times \frac{1000\ mg}{1\ g} = 240000\ mg\ O_2$$

$$\frac{240000\ mg\ O_2}{204220\ mg\ KHP} = \frac{1,1752\ mg\ O_2}{mg\ KHP}$$

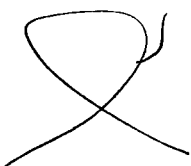
Por ejemplo, para preparar una solución DQO estándar de 10000 mg/L, la concentración estándar es dividida por la demanda teórica de oxígeno, resultando en la cantidad de KHP a ser disuelta en un litro de agua desionizada:

$$\frac{10000\ \frac{mg}{L}\ DQO\ (O_2)}{1,1752\ mg\ O_2 / mg\ KHP} = \frac{8509,19\ mg\ KHP}{L} = \frac{8,5092\ g\ KHP}{L}$$

Estándares adicionales pueden ser preparados por dilución de esta solución stock. Los resultados son expresados como mg/L DQO o mg/L O₂.


CATALIZADOR:

Compuestos alifáticos de cadena recta no son efectivamente oxidados sin un catalizador. Varios metales que tienen múltiples estados de valencia son generalmente efectivos como catalizadores con dicromato. Plata, manganeso, mercurio, níquel, hierro cobalto y cobre han demostrado tener



actividad catalítica. La plata es el catalizador más efectivo para una gran variedad de compuestos orgánicos.

La actividad catalítica de la plata es disminuida si están presentes cloruros, debido a que hay una pérdida de plata libre que precipita. Cuando la muestra que contiene cloruro es complejada con mercurio o removido empleando otras técnicas, la plata va a ser un catalizador efectivo.

A handwritten signature or mark consisting of a large, stylized loop with a tail extending to the right.

V. MATERIALES Y METODOS

5.1. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS EMPLEADOS

MATERIALES:

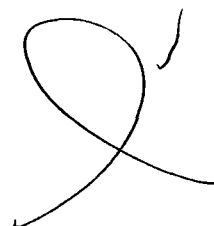
Para el desarrollo de la parte experimental, se va a requerir de:

- Frascos Erlenmeyer de 250 ml.
- Vasos de precipitado de 250 ml, 500 ml y 1 L.
- Pipetas volumétricas de 0,1 ml, 1 ml, 2 ml, 5 ml y 10 ml.
- Fiolas de 100 ml, 250 ml, 500 ml y 1 L.
- Gradillas de tubos.
- Picetas.
- Lunas de reloj
- Espátulas.
- Varillas de vidrio

EQUIPOS:

Para el desarrollo de la parte experimental, se va a requerir de:

- Balanza Analítica BOECO BBI-31, capacidad 230 g, d=0, mg
- Estufa MM-Venticell, 25-250 °C
- Conductímetro de Mesa Hanna Instruments modelo HI-992.
- Potenciómetro de mesa Hanna Instruments pH meter 300.
- Baño termostático
- Equipo de agitación empleando barra magnética.
- Espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 50. Con capacidad para realizar barridos, curvas de calibración. Rango de uso: 190 – 1100 nm.



- Digestor de muestras para análisis de DQO Hach DRB 200. Rango de temperatura del instrumento: 37 a 165 °C. Tiempo de Digestión: 0 a 480 minutos. Velocidad de calentamiento: de 20 a 150 °C en 10 minutos.
- Reactor fotoquímico: 2 L de capacidad con fuente de radiación incorporado, sistema de bombeo de líquido.


REACTIVOS:

- Peróxido de Hidrógeno al 30 % w/v, Riedel de Haen
- Sulfato de Hierro hexahidratado
- Ácido sulfúrico concentrado 98%
- Hidróxido de sodio perlas, 99 % pureza
- Kits Hach para determinación de DQO rango alto

5.2 MUESTRA EXPERIMENTAL

El agua residual textil que se genera luego del proceso de teñido va a ser replicado en laboratorio y luego analizado para determinar sus características fisicoquímicas. Los parámetros a ser determinados son: pH, DQO (demanda química de oxígeno), Conductividad, contenido de cloruros.

Se va a preparar como muestra 1,25 L de agua residual para cada prueba, teniendo en cuenta formulaciones reales que se emplean en una empresa textil de Lima y que se ubica en Puente Piedra y tiene como características:



%colorante respecto a peso tela: 2% (1,4% Blue, 0,4 % Ruby y 0,2% Yellow)

Relación baño a peso de tela: 10:1, por ejemplo por cada kilo de baño se emplea 0,1 kg de tela

Cantidad de colorante a utilizar=2 g/ L, Se va a utilizar una mezcla tricromatica con la siguiente formulación por litro de solución: Azul 1,4 g, Ruby 0,4 g y Yellow 0,2 g. Se va a asumir que el 75% de colorante es retenido por la fibra y un 25% de colorante es perdido en el agua residual.

Se tienen reactores de 1,25 L de volumen.

Formulación de 1,25 L de agua residual textil:

Colorantes:

Colorante azul (Blue Turquoise)= $1,4 \times 0,25 \times 1,25 = 0,4375$ g

Colorante Ruby (Sunfix Rubi)= $0,4 \times 0,25 \times 1,25 = 0,125$ g

Colorante Yellow (Sunfix Yellow) = $0,2 \times 0,25 \times 1,25 = 0,063$ g

Auxiliares:

Soquitquest CMF= $1 \text{g/L} \times 1,25 \text{L} = 1,25$ g

Dispersoquit OP= $1 \text{g/L} \times 1,25 \text{L} = 1,25$ g

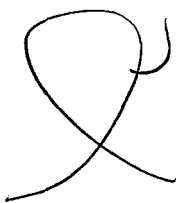
Cromagen SMG= $1 \text{g/L} \times 1,25 \text{L} = 1,25$ g

Suavizante= $3 \text{ ml/L} \times 1,25 \text{L} = 3,75$ ml

Disolver y mezclar todos estos componentes con agua hasta enrasar a 1,25 L.

El pH se regulara de acuerdo a la prueba a realizar y tendrá valores de 2, 3 y 4.

El contenido de sal se regulara a un valor de 3 g/L.



5.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

REACTORES FOTOQUIMICOS

Se procedió con la construcción del módulo experimental. Este consta de tres reactores fotoquímicos de 1,25 L de capacidad, para tres intensidades de radiación UV diferentes: 1) 4 watts, 2) 11 watts y 3) 18 watts con agitación magnética para tener un contenido homogéneo.

Para su elaboración se requirió de recipientes de vidrio que puedan contener a las lámparas UV. También se preparó las instalaciones eléctricas que se requieren para el suministro de energía.

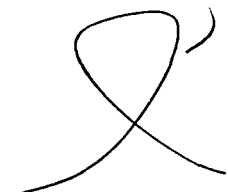
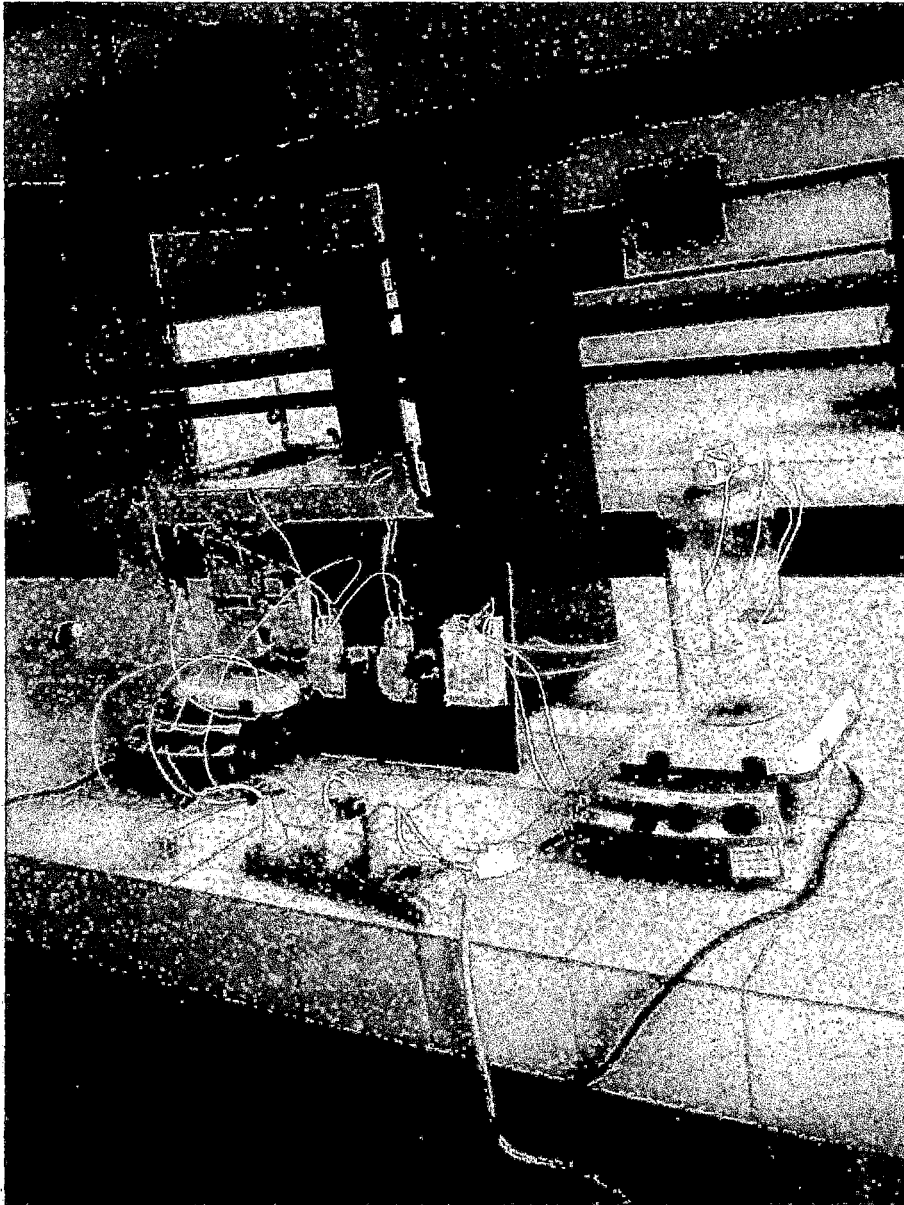


Figura 5.1

Módulo de Reactores Fotoquímicos en el laboratorio de Investigación



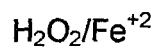
Fuente: Propia

FACTORES Y VARIABLE RESPUESTA

Se estudió el efecto de 4 factores: Relación de reactivos Fenton, Intensidad de radiación, pH y el tiempo de tratamiento cada uno a tres niveles sobre la variable respuesta: La Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Aplicado a nuestro trabajo experimental para las siguientes condiciones experimentales:

1. Relación de reactivos Fenton:



mg H₂O₂/L

mg Fe⁺²/L

=11,25, 18,75 y 26,25.

Con 400 ppm Fe⁺²/L

2. Intensidad de radiación: (Watts)

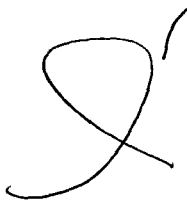
Lámparas de 4, 11 y 18 W

3. pH (-log[H⁺]):

2, 3 y 4.

4. Tiempo de tratamiento (min):

60, 120 y 180 min.



DISEÑO EXPERIMENTAL

Para el diseño experimental se empleó el Diseño de Cribado Definitivo de Jones y Natsheim para cuatro factores continuos. Aplicando los factores a los niveles definidos, se generó la siguiente tabla de diseño experimental que se aplicó para nuestro trabajo de investigación:

Tabla 5.1

Diseño Experimental para 4 factores (m=4), Experimento Fotoquímico

Prueba (i)	Niveles de Factor			
	$X_{i,1}$ Relación reactivos Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	$X_{i,2}$ Intensidad de radiación (W)	$X_{i,3}$ pH	$X_{i,4}$ tiempo de tratamiento (min)
1	0(18,75)	+1(18)	-1(2)	-1(60)
2	0(18,75)	-1(4)	+1(4)	+1(180)
3	-1(11,25)	0(11)	-1(2)	+1(180)
4	+1(26,25)	0(11)	+1(4)	-1(60)
5	-1(11,25)	-1(4)	0(3)	-1(60)
6	+1(26,25)	+1(18)	0(3)	+1(180)
7	-1(11,25)	+1(18)	+1(4)	0(120)
8	+1(26,25)	-1(4)	-1(2)	0(120)
9	0(18,75)	0(11)	0(3)	0(120)

Fuente: Propia

DETERMINACION DEL DQO:

A. PREPARACION DE CURVA DE CALIBRACION

Para el seguimiento de concentración de Demanda Química de Oxígeno (DQO) se procedió a preparar una curva de calibración con lecturas a 620 nanómetros en Espectrofotómetro. Datos de soluciones patrón de Biftalato de potasio preparadas se muestran en la tabla siguiente:

Tabla No 5.2

Patrones para determinación de curva de calibración

Patrón	Concentración (mg/L)	Absorción
1	500	0,0161
2	1500	0,0825
3	2500	0,1276
4	3500	0,1467
5	5000	0,2145
6	7000	0,3784
7	10000	0,4525

Fuente: Propia

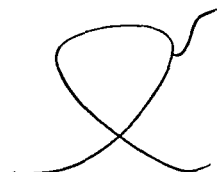


Figura No 5.2

Resultados obtenidos de Lecturas de Absorbancia a patrones

File View Tools Help

Abs VARIAN

Preparar... X: Y: Gráfico Patrón - Calibración

Cero... Releer...

Informe Análisis Concentración

Hora Informe: 22/08/2014 07:35:19 p.m.
 Método:
 Nombre de Lote: C:\Documents and Settings\Cary50-2\Escritorio\curva calibracion dco 22-08-14.BCH
 Aplicación: Concentración 3.00(339)
 Operador:

Condiciones del Instrumento

Instrumento: Cary 50
 N° Versión Instrumento: 3.00
 Long. Onda (nm): 620.0
 Modo Ordenadas: Abs
 T. Med. (sec): 0.1000
 Replicados: 1
 Media Patrón/Muestra: Apag.
 Correcciones de peso y volumen: Apag.
 Tipo Ajuste: Lineal
 Min R²: 0.90000
 Unidades Concentración: mg/L
 Cambiador Celdas: Encen.

Comentarios:

Informe Cero

Leak	Abs	nm
Cero	(0.5299)	620.0

Calibración

Tiempo Colección: 22/08/2014 07:35:32 p.m.

Patrón	Concentración mg/L	F Lecturas
Patrón1	500.0	0.0161
Patrón2	1500.0	0.0825
Patrón3	2500.0	0.1276
Patrón4	3500.0	0.1467
Patrón5	5000.0	0.2145
Patrón6	7000.0	0.3784
Patrón7	10000.0	0.4525

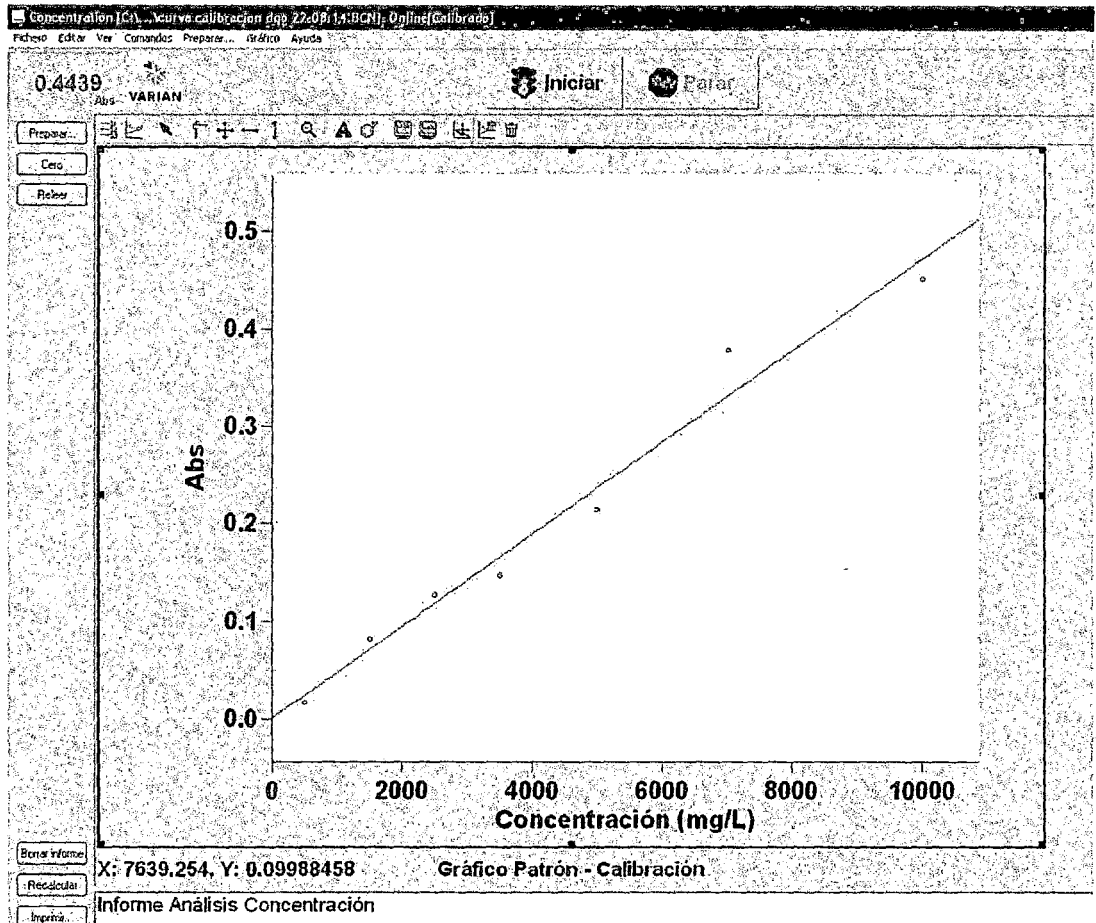
Ecuación Calib.: Abs = 0.00005*Conc + 0.00052
 Coef. Correlación: 0.97506
 Hora Calibración: 22/08/2014 07:57:33 p.m.

Borrar Informe

Fuente: Propia

Figura No 5.3

Gráfico curva de Calibración



Fuente: Propia

De un ajuste empleando regresión de mínimos cuadrados de los datos obtenidos, la siguiente es la ecuación para determinación de DQO en el rango de 0 a 10000 mg/L:

$$\text{DQO (mg/L)} = (A - 0.00052) / 0.00005$$

Con un coeficiente de correlación de datos de 0,97506.

B. DETERMINACION DE DQO A MUESTRAS

En el reactor fotoquímico, se trabajó a diferentes intensidades de radiación: 4, 11 y 18 W; Relación de reactivos Fentón ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) de 11,25, 18,75 y 26,25; pH de 2, 3 y 4; tiempo de tratamiento de 60, 120 y 180 min y ver su efecto sobre el contenido de materia orgánica persistente en el efluente (contenido de DQO), para ello se realizó análisis de Demanda Química antes y después del tratamiento. Para el análisis de DQO, se utilizó kits de Hach rango de 0-15000 mg/L COD (HR Plus). Digestión de 0,2 ml de muestra por dos horas a 150 °C y análisis en el espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 50 a 620 nm.

PROCEDIMIENTOS PARA LA DETERMINACION EXPERIMENTAL DE DQO:

MANEJO DE MUESTRA Y PRESERVACION:

Las muestras deben ser representativas del medioambiente o del proceso de tratamiento de interés.

Colectar las muestras en botellas limpias o botellas de plástico libres de contaminación.

Cuando sólidos asentables o suspendidos están presentes, la muestra debe ser homogenizada antes de la prueba para crear una solución más uniforme. Esto puede realizarse con ayuda de un agitador magnético y una barra de agitación. La homogenización debe ser hecha previa a la preservación ácida.

Las muestras que no son sometidas a prueba inmediatamente, deben ser preservadas con ácido sulfúrico concentrado a un pH 2 o menor. Esto requiere alrededor de 2 ml de H_2SO_4 concentrado Por litro de



muestra. Las muestras acidificadas son estables hasta 28 días cuando se refrigeran a 4 °C.

DIGESTION:

1. Encender el reactor DQO y precalentar a 150 °C.
2. Homogenizar 100 ml de muestra.
3. Remover la tapa del vial DQO y transferir la cantidad de muestra apropiada dentro del vial: Para rango ultra bajo (0-40 mg/L), rango bajo (0-150 mg/L) y rango alto (0-1500 mg/L) tomar 2 ml de muestra. Para rango alto plus (0-15000 mg/L) tomar 0,2 ml de muestra.
4. Poner los viales en el reactor precalentado. Calentar los viales por dos horas.
5. Remover los viales desde el reactor y enfriar a temperatura ambiente.
6. Determinar los resultados de DQO colorimétricamente a 620 nm.



VI. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Aplicando el diseño experimental con una réplica en los reactores fotoquímicos (ver figura N. 6.1) y el método de análisis previamente descrito, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 6.1

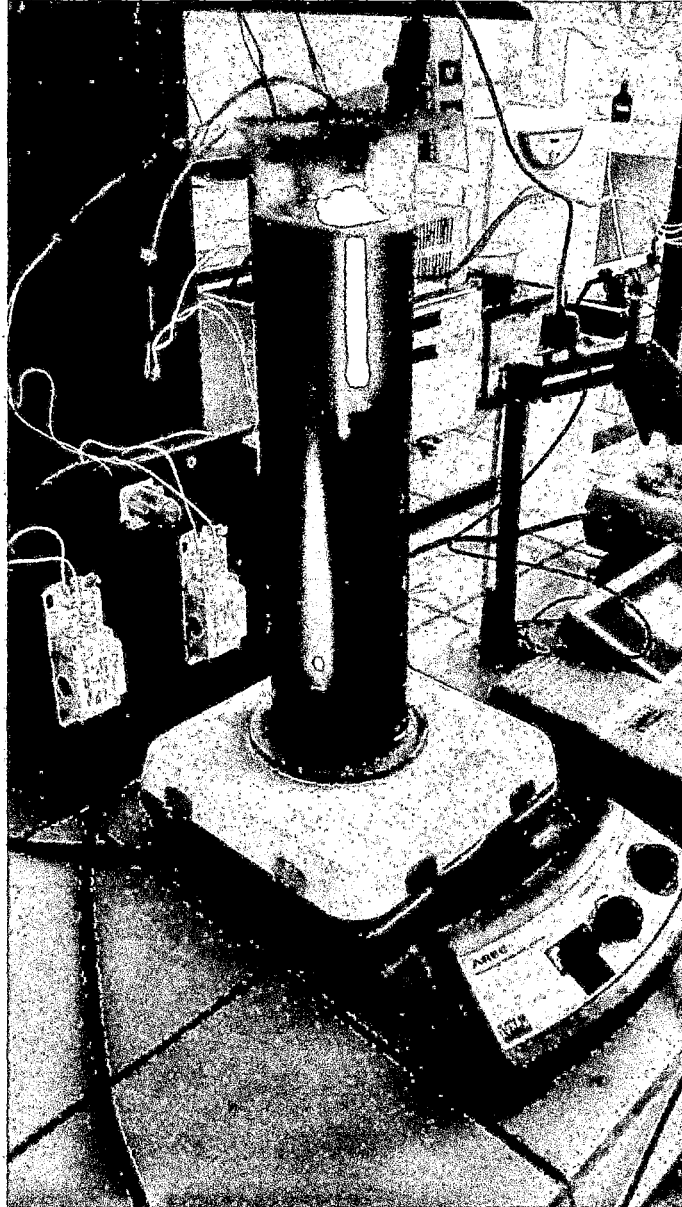
Diseño Experimental para 4 factores (m=4), Experimento Fotoquímico con replica y variable respuesta obtenida

Prueba (i)	Niveles de Factor				Respuesta	
	$X_{i,1}$ Relación reactivos Fenton $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	$X_{i,2}$ Intensidad de radiación (W)	$X_{i,3}$ pH	$X_{i,4}$ tiempo de tratamiento (min)	DQO1 (mg O ₂ /L)	DQO2 Replica (mg O ₂ /L)
1	0(18,75)	+1(18)	-1(2)	-1(60)	661,6	683,6
2	0(18,75)	-1(4)	+1(4)	+1(180)	193,6	198,6
3	-1(11,25)	0(11)	-1(2)	+1(180)	327,6	332,6
4	+1(26,25)	0(11)	+1(4)	-1(60)	345,6	340,6
5	-1(11,25)	-1(4)	0(3)	-1(60)	845,6	860,6
6	+1(26,25)	+1(18)	0(3)	+1(180)	99,6	105,6
7	-1(11,25)	+1(18)	+1(4)	0(120)	915,6	895,6
8	+1(26,25)	-1(4)	-1(2)	0(120)	297,6	320,6
9	0(18,75)	0(11)	0(3)	0(120)	635,6	630,6

Fuente: Propia

Figura N 6.1

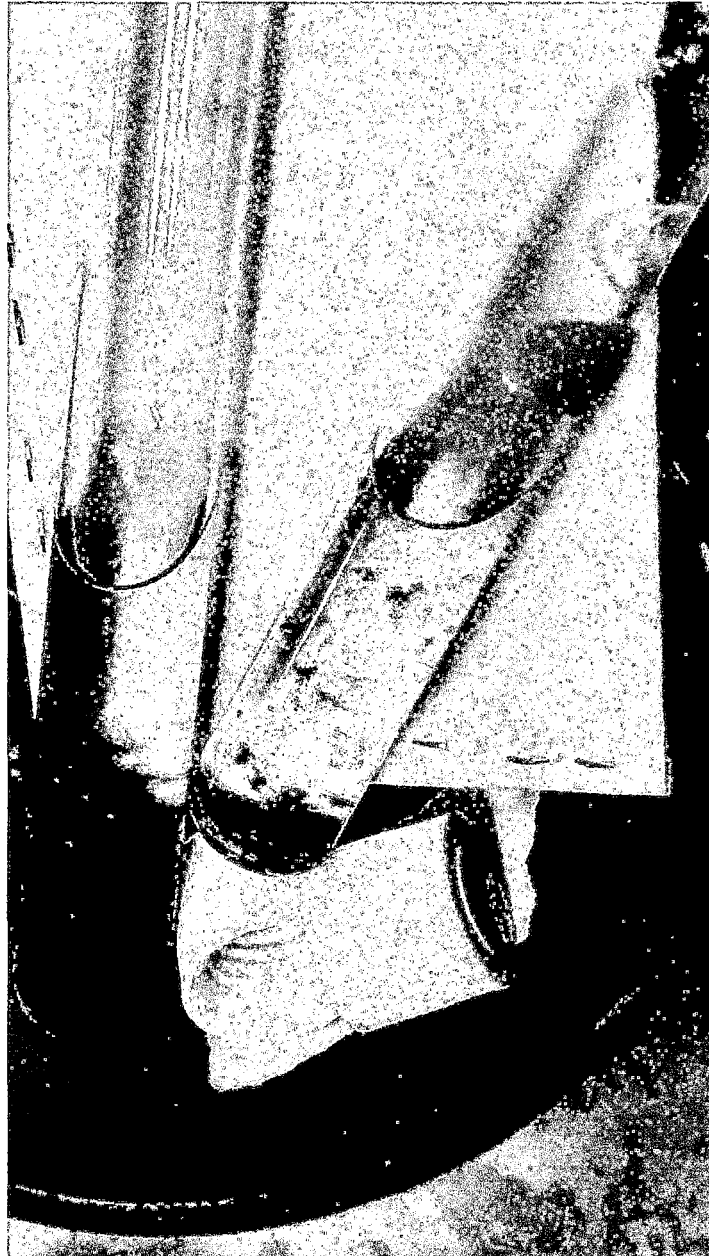
Reactor Fotoquímico tratando el agua residual Textil sintética



Fuente: Propia

Figura No 6.2

Aspecto del Agua residual luego del tratamiento



Fuente: Propia

VII. DISCUSION

Se procedió a hacer un análisis estadístico a las pruebas experimentales empleando software estadístico (SAS Jmp v11) obteniéndose los siguientes resultados:

Experimentos fueron llevados a cabo empleando el diseño experimental de Cribado definitivo propuesto por Jones y Natsheim (2011). Este diseño experimental fue escogido porque requiere el menor número de pruebas y es muy eficiente para el estudio de muchos factores. Las demandas químicas de oxígeno experimentales y predichas se muestran en la Figura No 7.1.

Figura No 7.1

Las demandas químicas de oxígeno experimentales y predichas empleando software

Diseño aumentado final trabinves4 - JMP									
Archivo Editar Tablas Filtros Cols Diseño de experimentos Análisis Gráficos Herramientas Vista Ventana Ayuda									
Diseño aumentado fina...		RelreactFen	IntRad	pH	tiempotrat	Bloque	DQO	Previsto DQO	Residuo DQO
1	Cribado	18.75	18	2	60	1	661.6	672.6	-11
2	Modelo	18.75	4	4	180	1	193.6	196.1	-2.5
3	Cuadro de diálogo DOE	11.25	11	2	180	1	327.6	330.1	-2.5
4		26.25	11	4	60	1	345.6	343.1	2.5
5		11.25	4	3	60	1	845.6	853.1	-7.5
6		26.25	18	3	180	1	99.6	102.6	-3
7		11.25	15	4	120	1	915.6	905.6	10
8		26.25	4	2	120	1	297.6	309.1	-11.5
9		18.75	11	3	180	1	635.6	633.1	2.5
10	Columnas (8/0)	18.75	18	2	60	2	683.6	672.6	11
11	RelreactFen *	18.75	4	4	180	2	198.6	196.1	2.5
12	IntRad *	11.25	11	2	180	2	332.6	330.1	2.5
13	pH *	26.25	11	4	60	2	340.6	343.1	-2.5
14	tiempotrat *	11.25	4	3	60	2	860.6	853.1	7.5
15	Bloque *	26.25	18	3	180	2	105.6	102.6	3
16	DQO *	11.25	18	4	120	2	895.6	905.6	-10
17	Previsto DQO *	26.25	4	2	120	2	320.6	309.1	11.5
18	Residuo DQO	18.75	11	3	180	2	630.6	633.1	-2.5

Fuente: Propia



La relación entre el DQO y los factores, determinada por el software estadístico, está dado por la ecuación:

Figura No 7.2

Expresión de Predicción para el DQO

Pruebas de los efectos

Expresión de predicción

$$\begin{aligned}
 & 839.766666666666 \\
 & + -222.333333333333 * \left[\frac{(\text{RelreactFen} - 18.75)}{7.5} \right] \\
 & + 53.75 * \left[\frac{(\text{IntRad} - 11)}{7} \right] \\
 & + 22.1666666666667 * (\text{pH} - 3) \\
 & + -206.666666666667 * \left[\frac{(\text{tiempotrat} - 120)}{60} \right] \\
 & + \left[\frac{(\text{RelreactFen} - 18.75)}{7.5} \right] * \left[\frac{(\text{IntRad} - 11)}{7} \right] * -268.555555555556 \\
 & + \left[\frac{(\text{IntRad} - 11)}{7} \right] * \left[\frac{(\text{IntRad} - 11)}{7} \right] * -500.972222222222 \\
 & + \left[\frac{(\text{RelreactFen} - 18.75)}{7.5} \right] * \left[\frac{(\text{tiempotrat} - 120)}{60} \right] * 407.611111111111 \\
 & + (\text{pH} - 3) * \left[\frac{(\text{tiempotrat} - 120)}{60} \right] * 95.5555555555555
 \end{aligned}$$

Fuente: Propia

El modelo cuadrático es adecuado, ya que el coeficiente de determinación, R^2 , definido como la razón de la variación explicada a la variación total es una medida del grado de ajuste y en el modelo determinado está dado por el valor de 0,999343 y un R^2 -adj de 0,998758 a un nivel de confianza de 95%, significando que el modelo para la respuesta evaluada (DQO) en este estudio puede explicar el proceso muy bien. Estos resultados se muestran en la Figura No 7.3.

Figura No 7.3

Resultados análisis estadístico de los datos

Resumen del ajuste				
R cuadrado				0,999343
R cuadrado ajustado				0,998758
Raíz del error cuadrático medio				9,927515
Media de respuesta				482,8222
Observaciones (o suma de pesos)				18

Análisis de varianza				
Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de los cuadrados	Razón F
Modelo	8	1348500,1	168563	1710,330
Error	9	887,0	99	Prob > F
C. Total	17	1349387,1		<.0001*

Estimaciones de los parámetros				
Término	Estimación	Error estándar	Razón t	Prob > t
Constante del modelo	839,76667	7,582265	110,75	<.0001*
RelreactFen(11,25,26,25)	-222,3333	2,865827	-77,58	<.0001*
IntRad(4,18)	53,75	2,865827	18,76	<.0001*
pH(2,4)	22,166667	2,865827	7,73	<.0001*
tiempotrat(60,180)	-206,6667	2,865827	-72,11	<.0001*
RelreactFen*IntRad	-268,5556	5,054843	-53,13	<.0001*
IntRad*IntRad	-500,9722	10,6375	-47,09	<.0001*
RelreactFen*tiempotrat	407,6111	7,275162	56,03	<.0001*
pH*tiempotrat	95,55556	5,054843	18,90	<.0001*

Fuente: Propia

Prueba t de Student se emplea para determinar el significado de los coeficientes de regresión empleando un valor p estandar. En general, valores grandes de F y valores pequeños de p indican términos de coeficientes más significativos. Un valor de p menor a 0,0001 indica que el modelo es más significativo.

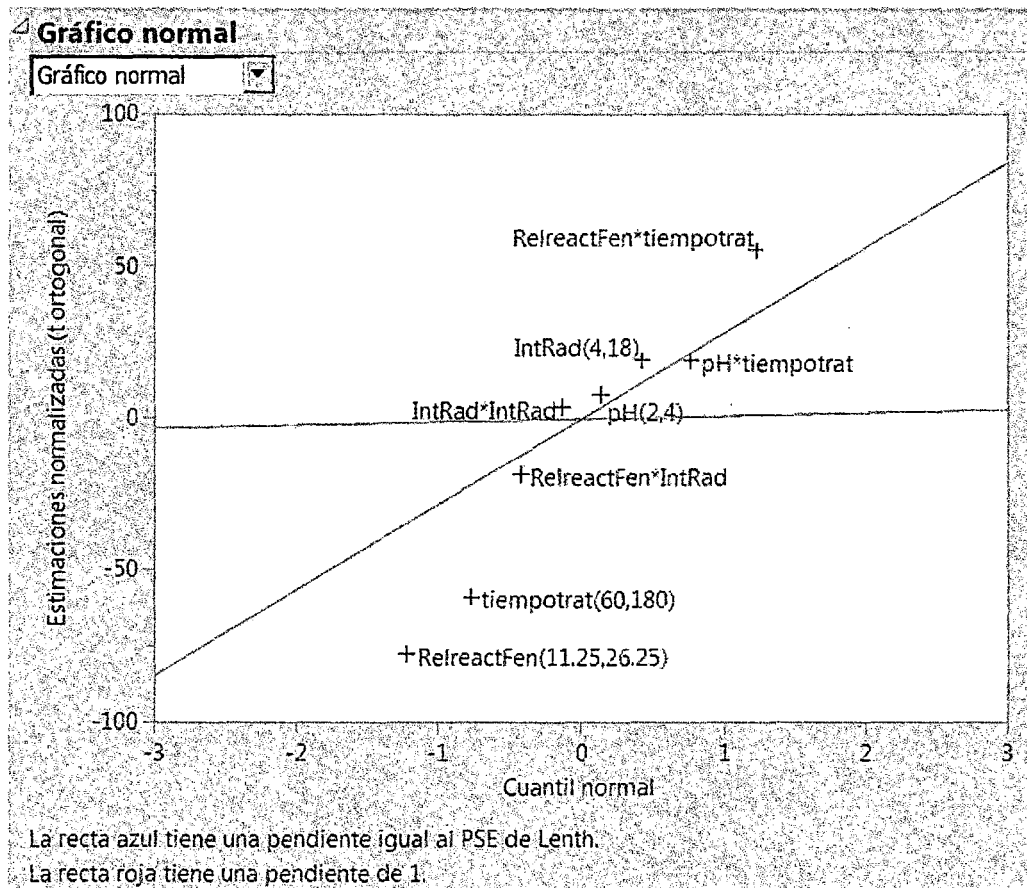
En la Figura No 7.3, se puede observar que el valor de F para el modelo es de 1710,33 y el valor de p es menor a 0,0001 indicando que el modelo es significativo. También se puede observar que todos los valores p para la estimación de los términos del modelo son $<0,0001$, indicando que todos estos términos son significativos, esto es tienen efectos importantes en el modelo.

En la Figura No 7.4 se puede observar como los términos significativos se ubican fuera de la línea recta de color azul y deben ser tomados en cuenta en el modelo final.



Figura No 7.4

Gráfico Normal, indicando Términos significativos a tener en cuenta en el Modelo Final



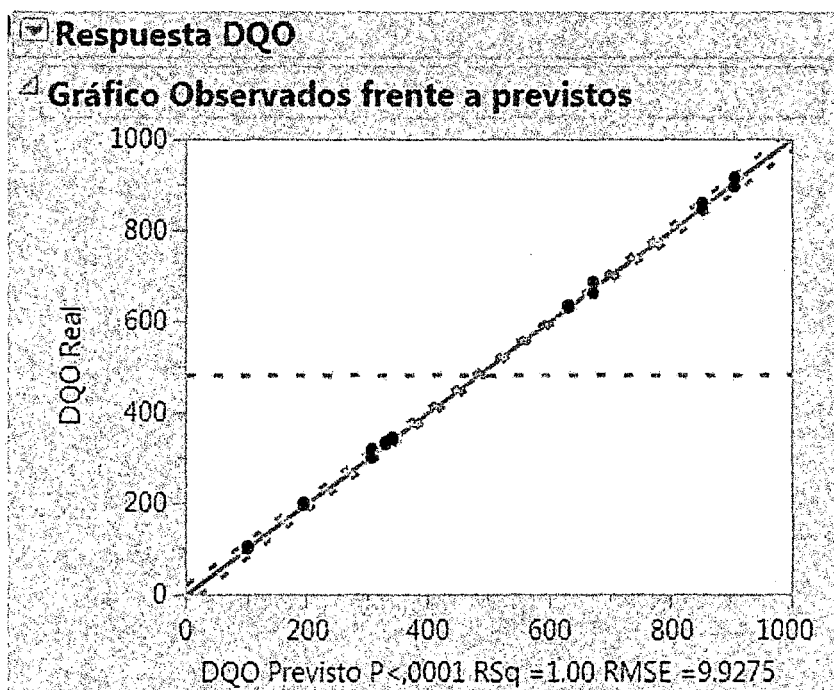
Fuente: Propia

La exactitud del modelo puede ser mostrado a través de un gráfico de respuestas de DQO observados (obtenidos experimentalmente) frente a

previstos (obtenidos por el modelo) como en la Figura No 7.5. Esta figura muestra una relación lineal entre los valores experimentales y los valores predichos por el modelo indicando un buen ajuste. En la parte inferior del gráfico se muestra el valor de p ($p < 0,0001$), R^2 y $RMSE$. El $RMSE$ es un estimado de la desviación estándar del ruido del proceso, asumiendo que los efectos no estimados son despreciables.

Figura No 7.5

Respuesta DQO de observados frente a previstos

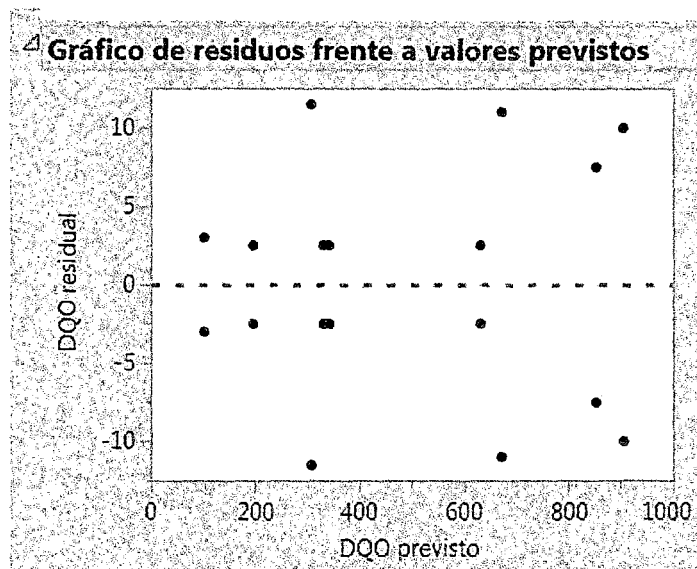


Fuente: Propia

La figura No 7.6 muestra el gráfico de Residuos frente a valores previstos, indicando una distribución aleatoria del error.

Figura No 7.6

Respuesta DQO: Residuos frente a valores previstos

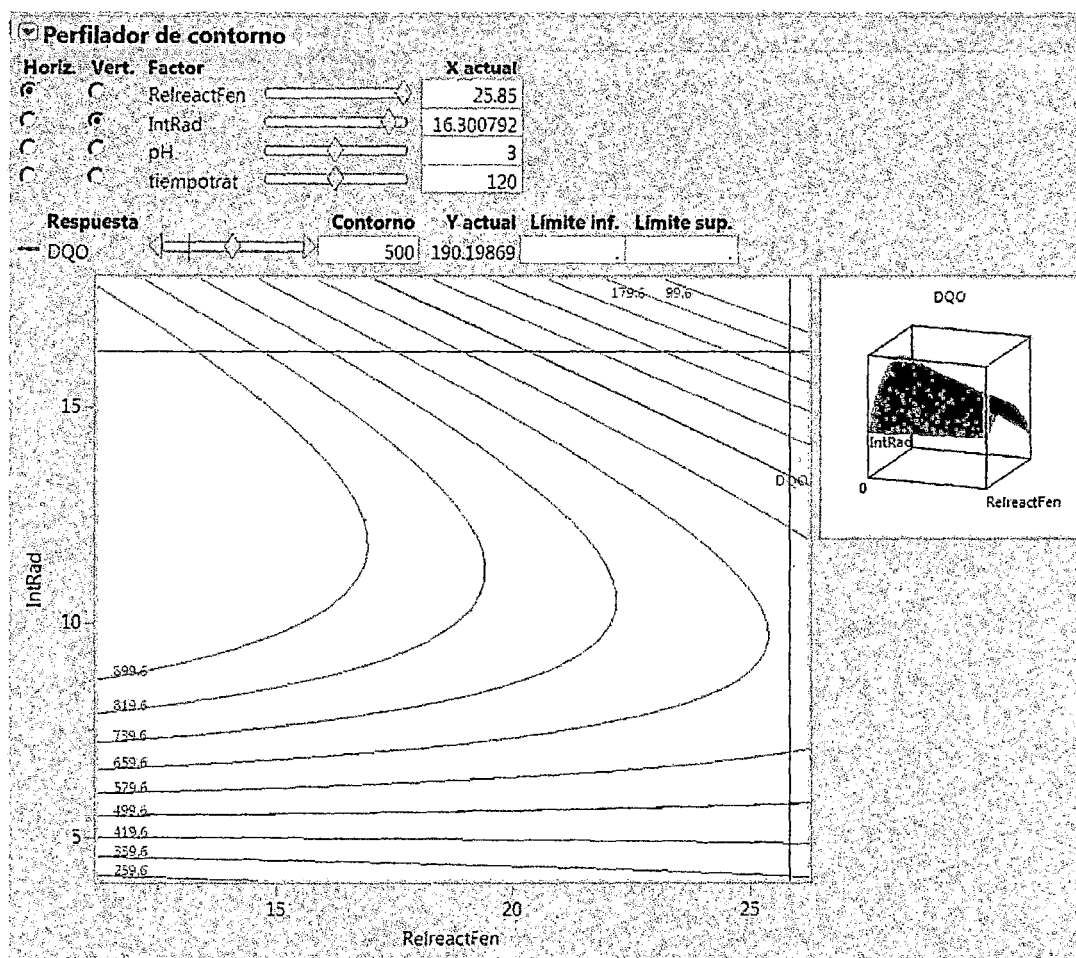


Fuente: Propia

Las figuras No 7,7, 7,8 y 7,9 muestran algunos de los perfiles de contorno generados por el Software Estadístico y que nos indican gráficamente donde se encuentran los puntos óptimos para el análisis de dos factores. Por ejemplo la figura No 7.7 muestra el perfil de contorno para las variables Relación de reactivos Fenton vs Intensidad de radiación. Se puede ver que se consiguen mayores reducciones de DQO para mayores relaciones de Reactivos Fenton y mayores intensidades de radiación.

Figura No 7.7

Perfil de contorno para las variables Relacion de reactivos Fenton vs Intensidad de radiación



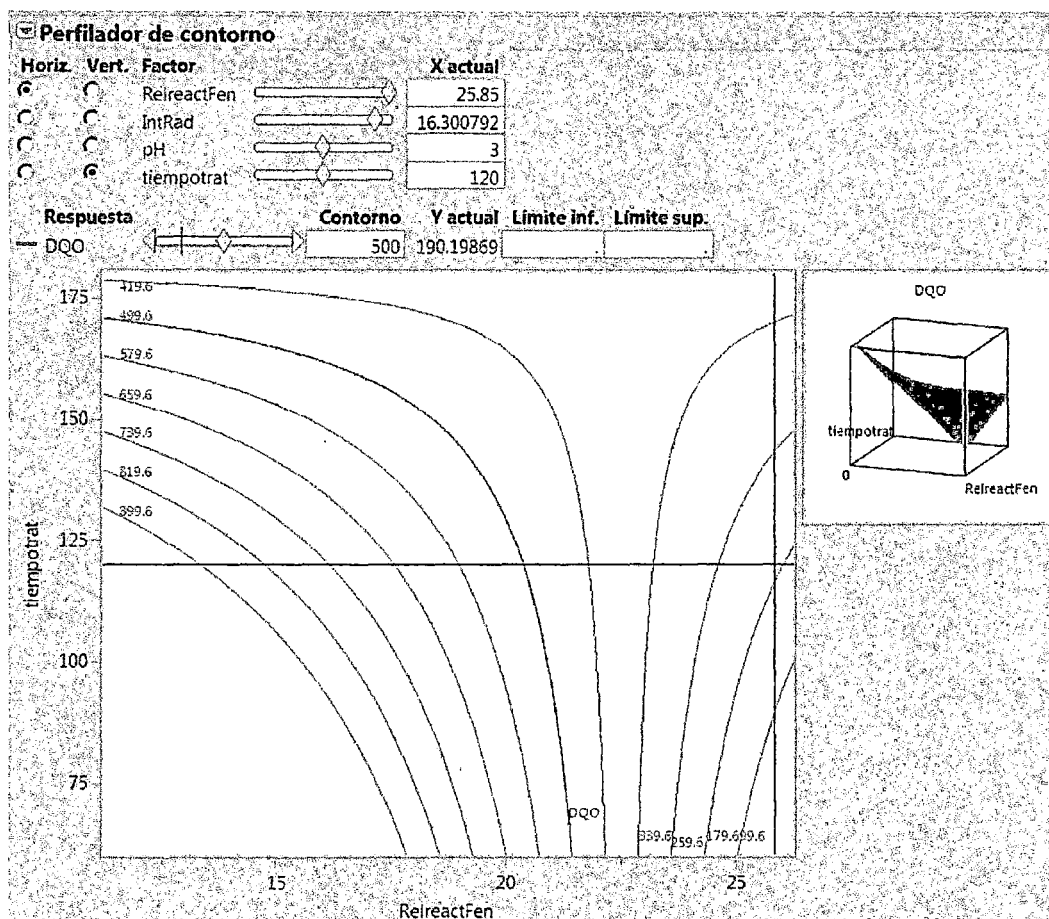
Fuente: Propia

La figura No 7.8 muestra el perfil de contorno para la Relacion de reactivos Fenton vs Tiempo de tratamiento. Se puede observar que se consiguen

mayores reducciones de DQO para relacion de reactivos fenton elevados y menores tiempos de tratamiento o para relación de reactivos fenton menores y tiempos de tratamiento mayores.

Figura No 7.8

Perfil de contorno para la Relacion de reactivos Fenton vs Tiempo de tratamiento

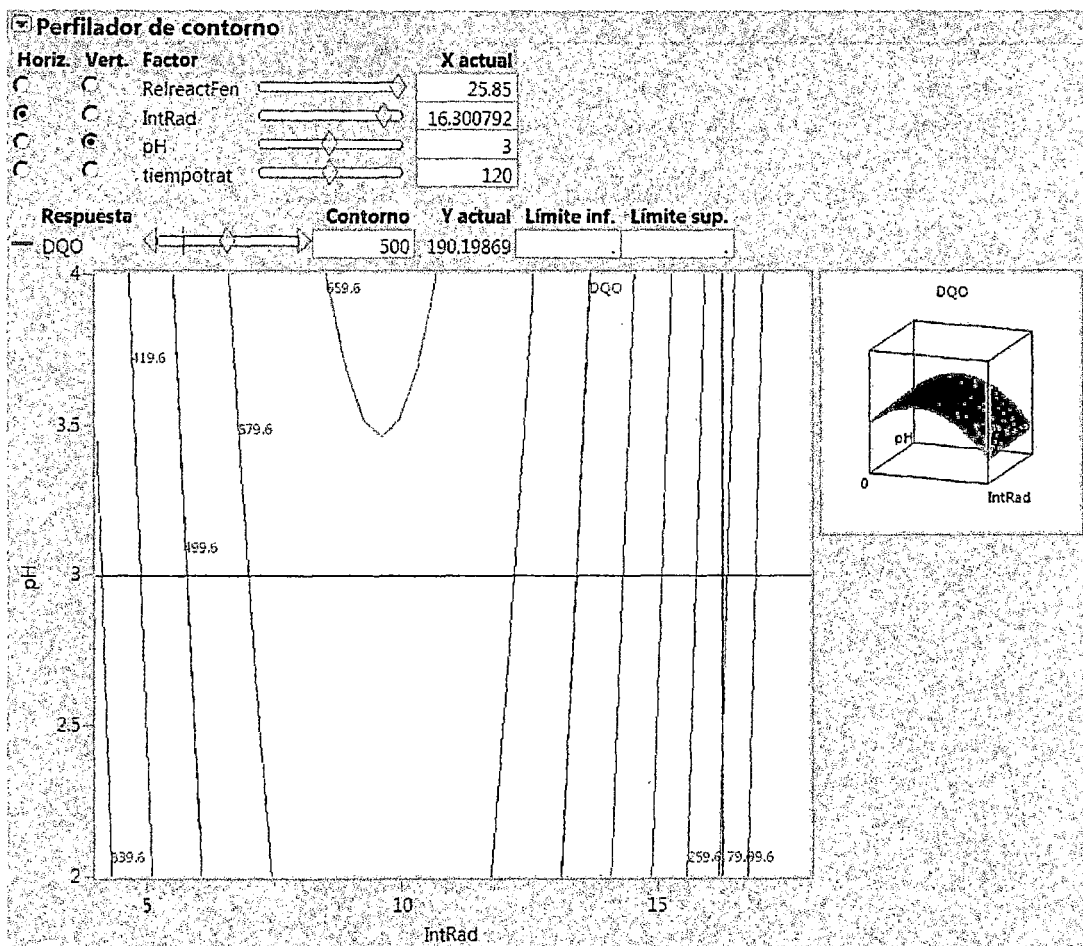


Fuente: Propia

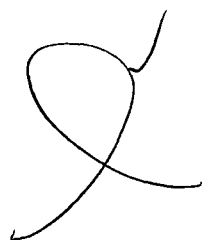
La figura No 7.9 muestra el perfil de contorno para la Intensidad de radiación vs pH. Se puede observar que se consiguen mayores reducciones de DQO para intensidad de radiación baja (4 Watts) y intensidad de radiación alta (18 Watts) y pH en el rango de 3 a 3,5.

Figura No 7.9

Perfil de contorno para Intensidad de radiación vs pH



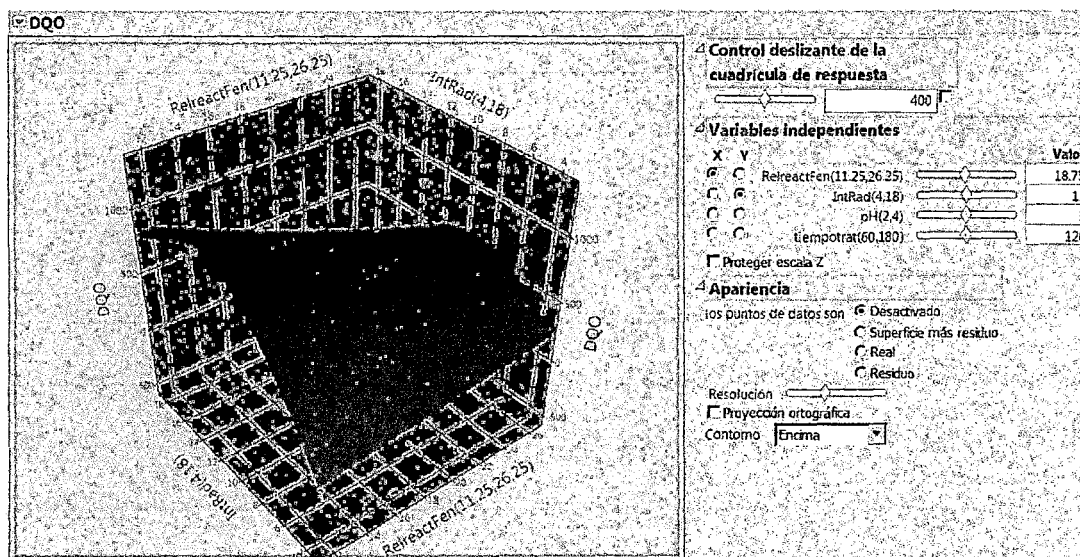
Fuente: Propia



En las figuras No 7,10, 7,11 y 7,12 se muestran las superficies de respuesta para las superficies de contorno previamente mostradas en las figuras No 7,7, 7,8 y 7,9. Los análisis realizados para las figuras 7,7, 7,8 y 7,9 son también idénticos para las figuras 7,10, 7,11 y 7,12.

Figura No 7.10

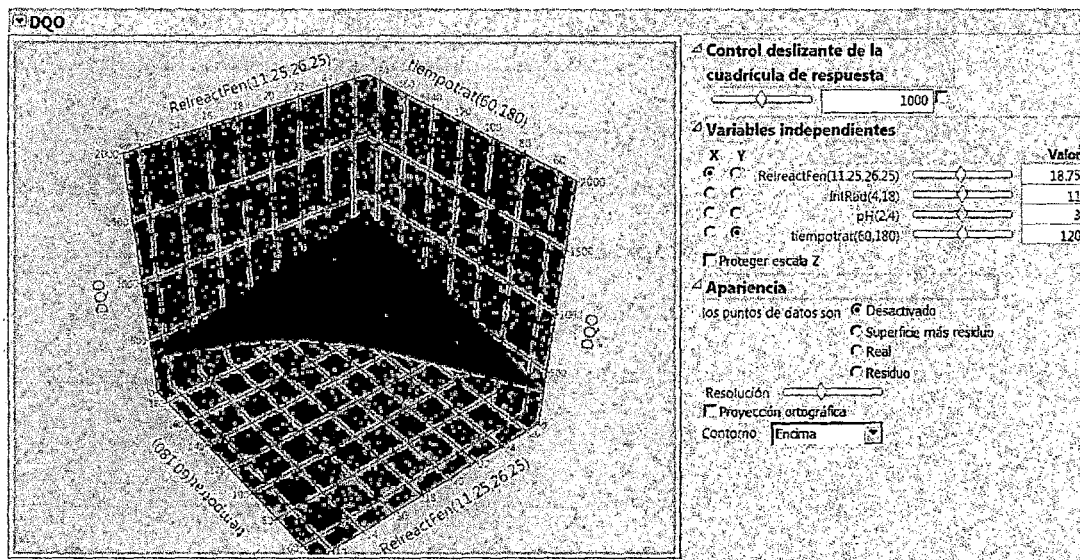
Superficie de Respuesta para las variables Relacion de reactivos Fenton vs Intensidad de radiación



Fuente: Propia

Figura No 7.11

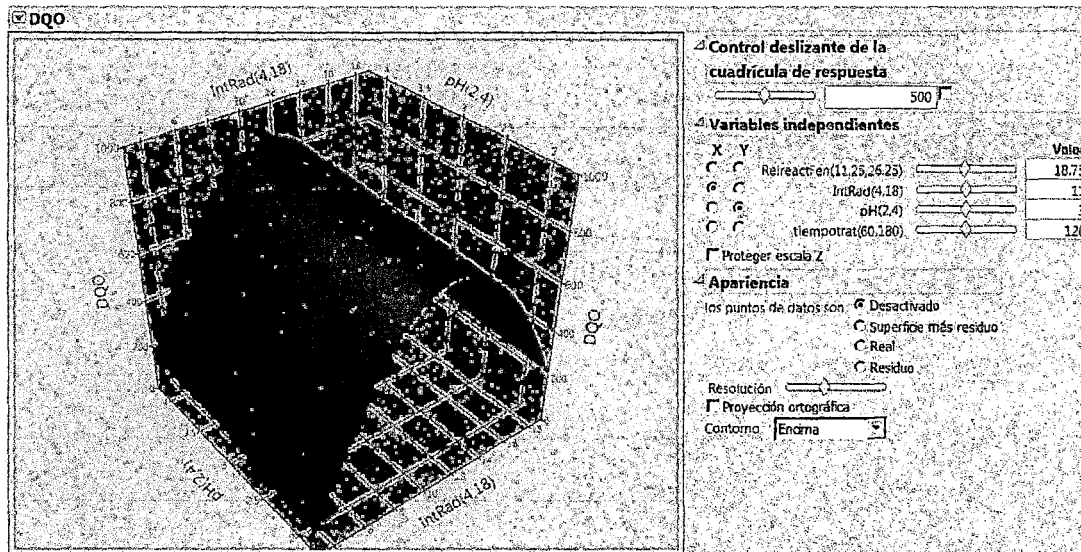
Superficie de Respuesta para la Relacion de reactivos Fenton vs Tiempo de tratamiento



Fuente: Propia

Figura No 7.12

Superficie de Respuesta para Intensidad de radiación vs pH



Fuente: Propia

Se considerará un tratamiento adecuado cuando el nivel de DQO en el efluente sea menor o igual a 200 mg O₂/L, ya que en las normas internacionales de calidad de agua tratada, este es el nivel que se maneja (ver Tabla No 7.1), a excepción de algunos países como Perú, donde la DQO permitida para efluentes de aguas residuales es de 1000 mg O₂/L; Hong Kong, donde la DQO permitida es de 2000 mg O₂/L y Sri Lanka, donde la DQO permitida es de 600 mg O₂/L.

Tabla No 7.1

Límites de descarga de aguas residuales en varios países en el Mundo.

Parámetro	CCME	China	BIS	Hong Kong	FEPA	México	Tailandia	Filipinas	Indonesia	Bangladesh	SL
pH	6,5-8,5	6-9	5,5-9	6-10	6-9	6-8,5	5-9	6-9	6-9	6,5-9	6-8,5
Temperatura	30	--	50	43	40	--	--	40	--	40-45	40
Color (Pt-Co)	100	80	Ninguno	1(Lovibond)	7(Lovibond)	--	--	100-200	--	--	30
TDS(mg/L)	2000	--	2100	--	2000	--	2000-5000	1200	--	2100	2100
TSS(mg/L)	40	150	100	800	30	--	30-150	90	60	100	500
DQO (mg/L)	80	200	250	2000	80	<125	120-400	200-300	250	200	600
BOD (mg/L)	50	60	30	800	50	<30	20-60	30-200	85	150	200
Grasas y aceites (mg/L)	--	--	10	20	10	--	300	5-15	5	10	30
Oxígeno Disuelto (µg/L)	6000	--	--	>4000	--	--	--	1000-2000	--	4500-6000	--
Nitrato (µg/L)	13000	--	10000	--	20000	10000	--	--	--	10000	45000
Magnesio (µg/L)	200000	--	--	--	200000	--	--	--	--	--	150000
Cromo(µg/L)	1	--	100	100	<100	50	500	50-500	500	--	50
Aluminio (µg/L)	5	--	--	--	<1000	5000	--	--	--	2000	--
Cobre(µg/L)	<1000	1000	3000	1000	<1000	1000	1000	1000	2000	500	3000
Manganeso(µg/L)	5	2000	2000	500	5	200	5000	1000-5000	--	5000	500
Hierro (µg/L)	300	--	3000	1500	20000	1000	--	1000-20000	5000	2000	1000
Zinc(µg/L)	30	5000	5000	600	<10000	10000	--	5000-10000	5000	5000	10000

CCME-Canadian Council of Ministers of the environment

BIS-Bureau of Indian Standards

FEPA-Federal Environment Protection Agency (United States)

SL-Sri Lanka

Fuente: Ghaly y otros (2014)

El perfilador de predicción es una herramienta muy importante en el Software Estadístico que nos permite ver gráficamente como interaccionan todos los factores a la vez sobre la variable respuesta, permitiendo un análisis rápido de las condiciones más óptimas para llevar a cabo el proceso de tratamiento. En la figura No 7.13 se muestran tres situaciones para el perfilador de predicción:

Caso 1:

Relacion reactivos Fenton=20,08

Intensidad de radiación=10,26

pH=3,5

Tiempo de tratamiento=179,1 minutos

Para estas condiciones se obtiene una deseabilidad de 0,30602 y un DQO final de 719,87 mg O₂/L, teniéndose condiciones no adecuadas de tratamiento.

Caso 2:

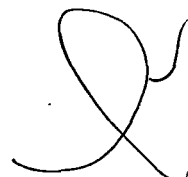
Relacion reactivos Fenton=22,53

Intensidad de radiación=18

pH=3,5

Tiempo de tratamiento=80,4 minutos

Para estas condiciones se obtiene una deseabilidad de 0,8598 y un DQO final de 125,5 mg O₂/L, teniéndose condiciones adecuadas de tratamiento.



Caso 3:

Relacion reactivos Fenton=26,25

Intensidad de radiación=4

pH=3,5

Tiempo de tratamiento=80,4 minutos

Para estas condiciones se obtiene una deseabilidad de 0,8081 y un DQO final de 178,2 mg O₂/L, teniéndose condiciones adecuadas de tratamiento.

Para probar la confiabilidad del modelo se ha realizado 2 pruebas experimentales finales para las siguientes condiciones:

Relacion reactivos Fenton=26,25

Intensidad de radiación=4 W

pH=3,5

Tiempo de tratamiento=80 minutos

Encontrándose los siguientes valores experimentales de DQO:

Prueba 1: 189,6 mg O₂/L

Prueba 2: 182,6 mg O₂/L

El valor calculado utilizando la ecuación modelo de predicción dio un valor de DQO de: 178,2 mg O₂/L

Para un valor inicial de DQO de 1085 mg O₂/L y un valor final promedio de DQO de 186,1 mg O₂/L, se ha conseguido una reducción del 82,85% en contenido de DQO.

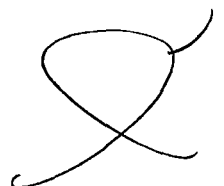
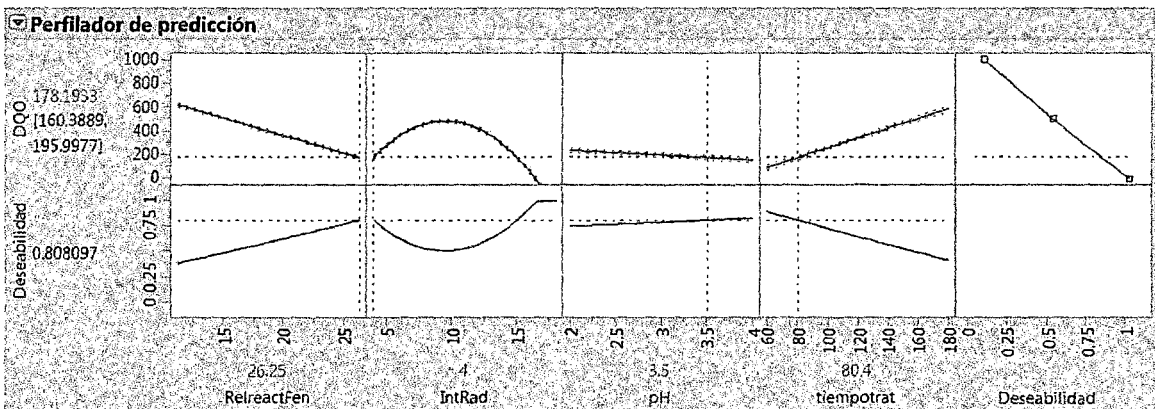
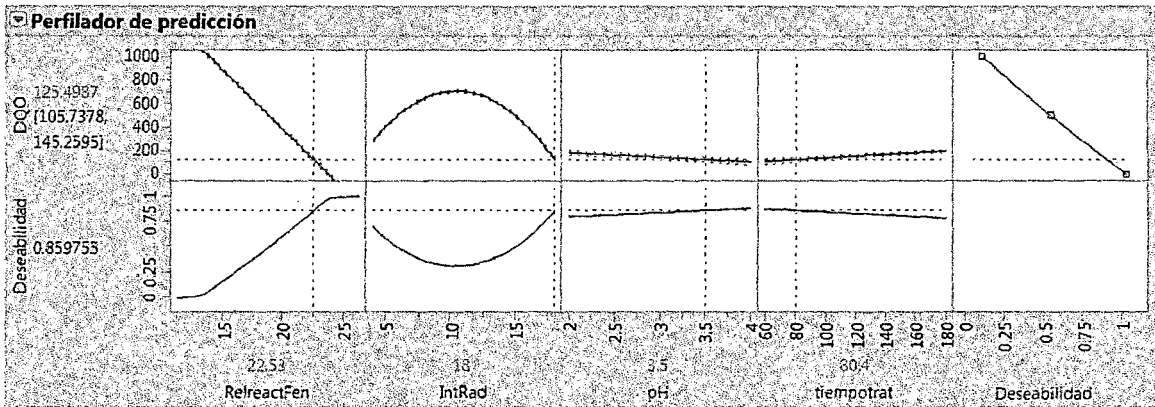
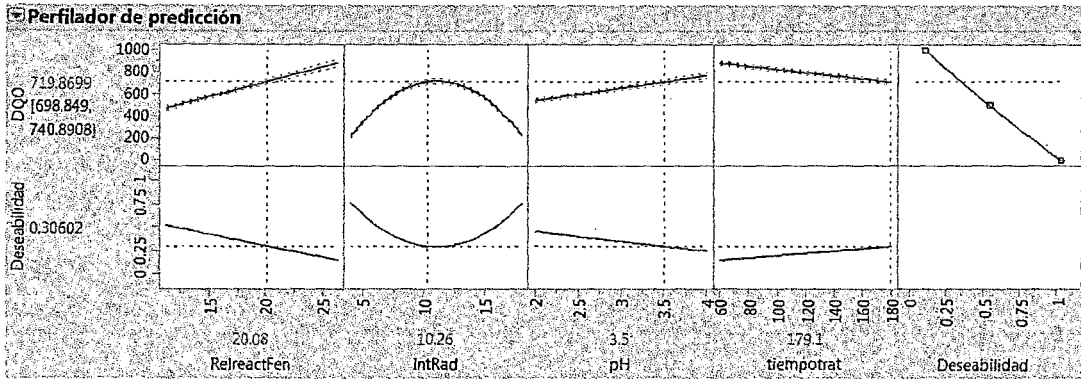
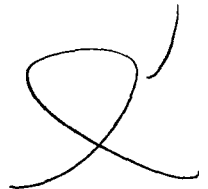


Figura No 7.13

Gráficos del Perfilador de Predicción para tres condiciones diferentes



Fuente: Propia



Como conclusiones del presente trabajo de Investigación, se ha empleado un método de oxidación avanzada denominado Foto Fenton para tratar un agua residual textil sintética que tiene como condiciones iniciales:

pH=11, DQO=1085 mg O₂/L, NaCl Textil=3 g/L

Se aplicó un diseño experimental de Cribado definitivo propuesto por Jones y Natsheim, con un modelo de segundo orden para describir las relaciones entre los factores (Relación de reactivos Fenton, Intensidad de Radiación, pH y tiempo de tratamiento y sus interacciones) sobre la variable respuesta (DQO) mediante un análisis de superficie de respuesta y un análisis mediante el perfilador de predicción. La ecuación final del modelo ha resultado exitoso aplicado al tratamiento. El modelo ajusta los datos con un R² de 0,999343 y un R²-Adj de 0.99876. En adición, el valor *p* del modelo ha sido menor de 0,0001 que indica que la ecuación final del modelo es significativa para describir el proceso.

Aplicando la herramienta perfilador de predicción en el software, para el modelo se ha encontrado que las condiciones óptimas de proceso son:

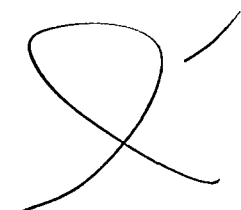
Relación reactivos Fenton=22,5

Intensidad de radiación=18 W

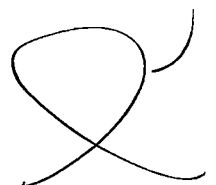
pH=3,5

Tiempo de tratamiento=80 min

Con una deseabilidad de 0,86 y un contenido de DQO=125,5 mg O₂/L para el efluente luego del tratamiento.



Como recomendación, se debería continuar estudiando el tema, pero generando el Peróxido de Hidrógeno in situ, por razones económicas, a través de un proceso electroquímico, llamado proceso electro-Fenton. Esto implica el estudio de la cinética de producción de H_2O_2 y las variables de las cuales depende y la posterior aplicación del H_2O_2 generado de esta forma en un tratamiento fotofenton de un agua residual industrial. Este tema constituirá la siguiente investigación.



VIII. REFERENCIALES

1. ADEL AL KDASI y otros (2004). **Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes - A review.** Global Nest: the Int. J. Vol. 6, No 3, pp 222-230, 2004.
2. KANG y otros. (1999). **Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology.** Elsevier Science. 1999.
3. MONTSERRAT y otros. (2002). **Fenton and photo fenton oxidation of textile effluents.** Water research.2002.
4. RODRÍGUEZ Miguel. (2003). Tesis Doctoral. **Fenton and UV-based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradably enhancement.** Universidad de Barcelona.
5. BLANCO JURADO, José. (2009). Tesis de Maestría. **Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto Fenton.**
6. BLANCO JURADO, José y otros. (2014). **Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes.** Chemical engineering Journal, 240, 469-475. 2014.
7. JONES, Bradley y J. NACHTSHEIM. (2011). **A class of three-level designs for Definitive Screening in the presence of second-order effects.** Journal of Quality Technology. Vol. 43, No 1, January 2011.
8. R. MANENTI et al. (2014). **Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and Biological oxidation processes for real textile wastewater treatment.** Chemical Engineering Journal. 252, 120-130, 2014.
9. RODRIGUES y otros (2009). **Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch**

- reactor) oxidation.** Journal of Hazardous Materials, 172, 1551-1559, 2009.
10. TORRADES Francesc y otros. (2014). **Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions.** Dyes and Pigments, 100, 184-189. 2014.
 11. ZAPATA SIERRA, Ana. (2011). Tesis Doctoral: **Descontaminación de Aguas Biorecalcitrantes mediante foto Fenton solar y oxidación biológica a escala Industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado.** Universidad de Almería.
 12. GHALY A. E. y otros. (2014). **Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review.** J. Chem Eng. Process Technol. 2014, Volume 5, Issue 1.
 13. HACH Company. (2010). **Oxygen Demand, Chemical. USEPA Reactor Digestion Method.** Method 8000.
 14. FERNÁNDEZ CIRELLI A. y Cecile DU MORTIER (2005). **Evaluación de la condición del agua para consumo humano en Latinoamérica.** Solar Safe Water. 2005.
 15. LEAL ASCENSIO María (2005). **Tecnologías convencionales de Tratamiento de agua y sus limitaciones.** Solar Safe Water. 2005.
 16. LITTER Marta Irene (2005). **Tecnologías Avanzadas de oxidación: Tecnologías solares.** Solar Safe Water. 2005.
 17. KUEHL, Robert (2001). **Diseño de experimentos. Principios estadísticos de diseño y análisis de Investigación.** 2ed, Thomson Learning. 2001.
 18. SHORE John. **Colorants and Auxiliaries. Organic Chemistry and application properties.** Volume 1: Colorants. Second Edition.



IX. APENDICES

Figura 5.1

Módulo de Reactores Fotoquímicos en el laboratorio de Investigación



Fuente: Propia

A handwritten signature or mark, possibly a stylized letter 'J' or a similar symbol, located in the bottom right corner of the page.

Tabla 5.1

Diseño Experimental para 4 factores (m=4), Experimento Fotoquímico

Prueba (i)	Niveles de Factor			
	$X_{i,1}$ Relación reactivos Fenton $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	$X_{i,2}$ Intensidad de radiación (W)	$X_{i,3}$ pH	$X_{i,4}$ tiempo de tratamiento (min)
1	0(18,75)	+1(18)	-1(2)	-1(60)
2	0(18,75)	-1(4)	+1(4)	+1(180)
3	-1(11,25)	0(11)	-1(2)	+1(180)
4	+1(26,25)	0(11)	+1(4)	-1(60)
5	-1(11,25)	-1(4)	0(3)	-1(60)
6	+1(26,25)	+1(18)	0(3)	+1(180)
7	-1(11,25)	+1(18)	+1(4)	0(120)
8	+1(26,25)	-1(4)	-1(2)	0(120)
9	0(18,75)	0(11)	0(3)	0(120)

Fuente: Propia

Tabla No 5.2

Patrones para determinación de curva de calibración

Patrón	Concentración (mg/L)	Absorción
1	500	0,0161
2	1500	0,0825
3	2500	0,1276
4	3500	0,1467
5	5000	0,2145
6	7000	0,3784
7	10000	0,4525

Fuente: Propia



Figura No 5.2

Resultados obtenidos de Lecturas de Absorbancia a patrones

File View Tools Help

Abs VARIAN

Preparar... Cero Releer

X: , Y: Gráfico Patrón - Calibración

Informe Análisis Concentración

Hora Informe 22/08/2014 07:35:19 p.m.
 Método
 Nombre de Lote C:\Documents and Settings\Cary50-2\Escritorio\curva calibracion dgo 22-08-14.BCH
 Aplicación Concentración 3.00(339)
 Operador

Condiciones del Instrumento

Instrumento Cary 50
 N° Versión Instrumento. 3.00
 Long. Onda (nm) 620.0
 Modo Ordenadas Abs
 T. Med. (sec) 0.1000
 Replicados 1
 Media Patrón/Muestra Apag.
 Correcciones de peso y volumen Apag.
 Tipo Ajuste Lineal
 Min R² 0.99000
 Unidades Concentración mg/L
 Cambiador Celdas Encen.

Comentarios:

Informe Cero

Leer	Abs	nm
Cero	(0.5299)	620.0

Calibración

Tiempo Colección 22/08/2014 07:35:32 p.m.

Patrón	Concentración mg/L	F Lecturas
Patrón1	500.0	0.0161
Patrón2	1500.0	0.0825
Patrón3	2500.0	0.1276
Patrón4	3500.0	0.1467
Patrón5	5000.0	0.2145
Patrón6	7000.0	0.3784
Patrón7	10000.0	0.4525

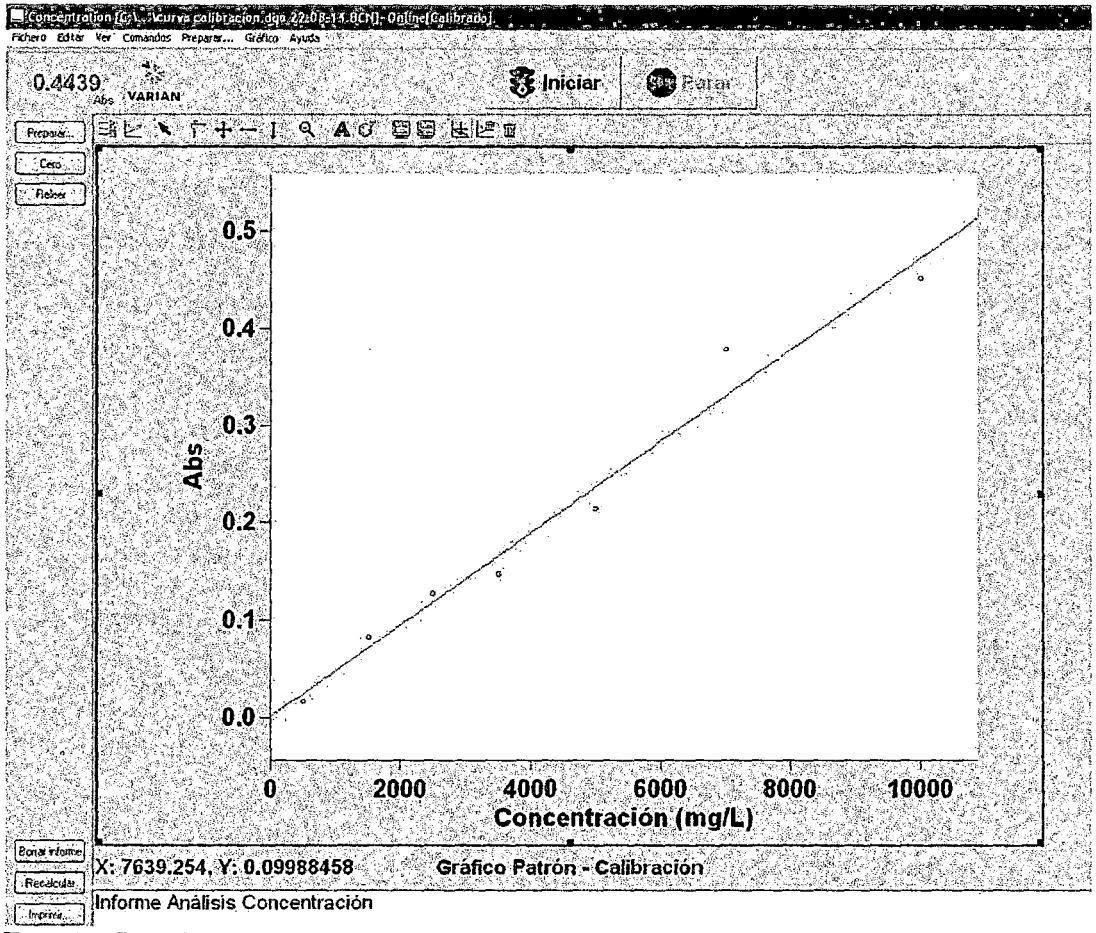
Botón informe

Ecuación Calib. Abs.=0.00005*Conc +0.00052
 Coef. Correlación 0.97506
 Hora Calibración 22/08/2014 07:57:33 p.m.

Fuente: Propia

Figura No 5.3

Gráfico curva de Calibración



Fuente: Propia

Tabla 6.1

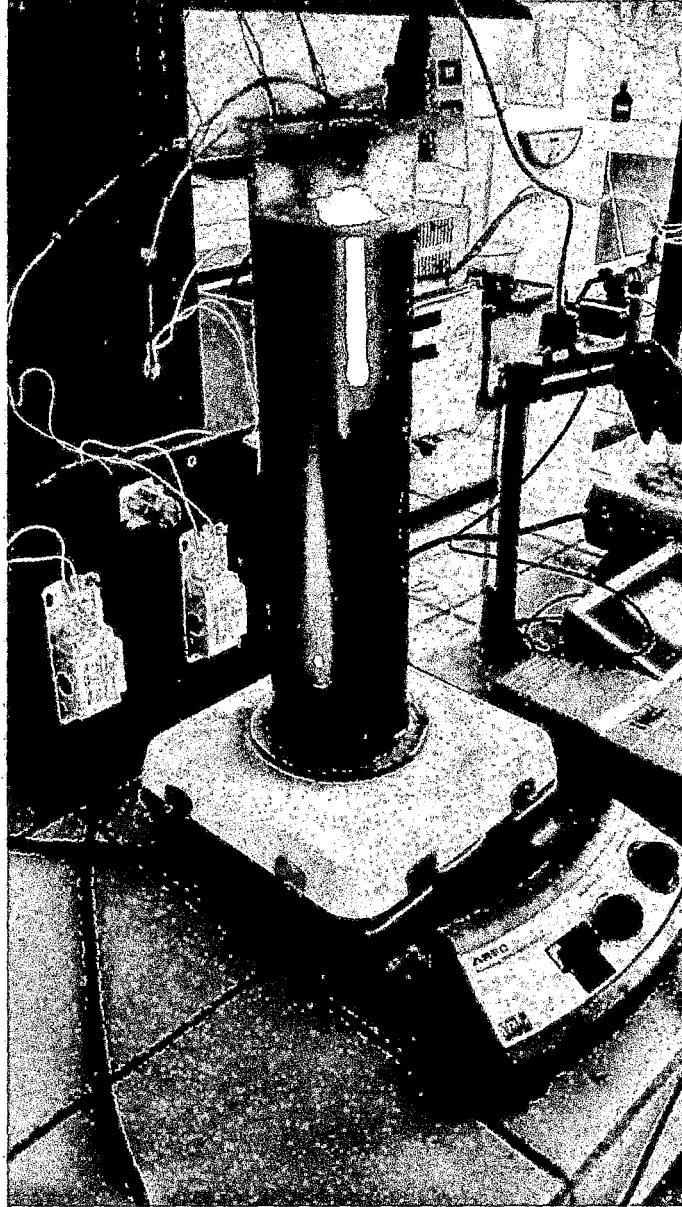
Diseño Experimental para 4 factores (m=4), Experimento Fotoquímico con replica y variable respuesta obtenida

Prueba (i)	Niveles de Factor				Respuesta	
	$X_{i,1}$ Relación reactivos Fenton $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	$X_{i,2}$ Intensidad de radiación (W)	$X_{i,3}$ pH	$X_{i,4}$ tiempo de tratamiento (min)	DQO1 (mg O ₂ /L)	DQO2 Replica (mg O ₂ /L)
1	0(18,75)	+1(18)	-1(2)	-1(60)	661,6	683,6
2	0(18,75)	-1(4)	+1(4)	+1(180)	193,6	198,6
3	-1(11,25)	0(11)	-1(2)	+1(180)	327,6	332,6
4	+1(26,25)	0(11)	+1(4)	-1(60)	345,6	340,6
5	-1(11,25)	-1(4)	0(3)	-1(60)	845,6	860,6
6	+1(26,25)	+1(18)	0(3)	+1(180)	99,6	105,6
7	-1(11,25)	+1(18)	+1(4)	0(120)	915,6	895,6
8	+1(26,25)	-1(4)	-1(2)	0(120)	297,6	320,6
9	0(18,75)	0(11)	0(3)	0(120)	635,6	630,6

Fuente: Propia

Figura N 6.1

Reactor Fotoquímico tratando el agua residual Textil sintética



Fuente: Propia

Figura No 6.2

Aspecto del Agua residual luego del tratamiento



Fuente: Propia

A handwritten signature or mark, possibly a stylized letter 'Q' or a similar symbol, located in the bottom right corner of the page.

Figura No 7.1

Las demandas químicas de oxígeno experimentales y predichas empleando software

Diseño aumentado final trabinvés4 - JMP										
Archivo Editar Tablas Filtros Cos Diseño de experimentos Análisis Gráficos Herramientas Vista Ventana Ayuda										
Diseño aumentado final trabinvés4 - JMP										
		ReireactFen	IntRad	pH	tiempotrat	Bloque	DQO	Previsto DQO	Residuo DQO	
Diseño aumentado fina...	Diseño	1	18.75	18	2	60	1	661.6	672.6	-11
Diseño aumentado	Diseño aumentado	2	18.75	4	4	180	1	193.6	196.1	-2.5
Cribado		3	11.25	11	2	180	1	327.6	330.1	-2.5
Modelo		4	26.25	11	4	60	1	345.6	343.1	2.5
Cuadro de diálogo DOE		5	11.25	4	3	60	1	845.6	853.1	-7.5
		6	26.25	18	3	180	1	99.6	102.6	-3
		7	11.25	18	4	120	1	915.6	905.6	10
		8	26.25	4	2	120	1	297.6	309.1	-11.5
		9	18.75	11	3	180	1	635.6	633.1	2.5
Columnas (8/0)		10	18.75	18	2	60	2	683.6	672.6	11
ReireactFen *		11	18.75	4	4	180	2	198.6	196.1	2.5
IntRad *		12	11.25	11	2	180	2	332.6	330.1	2.5
pH *		13	26.25	11	4	60	2	340.6	343.1	-2.5
tiempotrat *		14	11.25	4	3	60	2	860.6	853.1	7.5
Bloque *		15	26.25	18	3	180	2	105.6	102.6	3
DQO *		16	11.25	18	4	120	2	895.6	905.6	-10
Previsto DQO *		17	26.25	4	2	120	2	320.6	309.1	11.5
Residuo DQO		18	18.75	11	3	180	2	630.6	633.1	-2.5

Fuente: Propia

Figura No 7.2

Expresión de Predicción para el DQO

Pruebas de los efectos

Expresión de predicción

$$\begin{aligned}
 & 839.7666666666666 \\
 & + -222.3333333333333 * \left(\frac{[\text{RelreactFen} - 18.75]}{7.5} \right) \\
 & + 53.75 * \left(\frac{[\text{IntRad} - 11]}{7} \right) \\
 & + 22.1666666666667 * (\text{pH} - 3) \\
 & + -206.666666666667 * \left(\frac{[\text{tiempotrat} - 120]}{60} \right) \\
 & + \left(\frac{[\text{RelreactFen} - 18.75]}{7.5} \right) * \left(\frac{[\text{IntRad} - 11]}{7} \right) * -268.555555555556 \\
 & + \left(\frac{[\text{IntRad} - 11]}{7} \right) * \left(\frac{[\text{IntRad} - 11]}{7} \right) * -500.972222222222 \\
 & + \left(\frac{[\text{RelreactFen} - 18.75]}{7.5} \right) * \left(\frac{[\text{tiempotrat} - 120]}{60} \right) * 407.611111111111 \\
 & + (\text{pH} - 3) * \left(\frac{[\text{tiempotrat} - 120]}{60} \right) * 95.5555555555555
 \end{aligned}$$

Fuente: Propia

Figura No 7.3

Resultados análisis estadístico de los datos

Resumen del ajuste				
R cuadrado				0.999343
R cuadrado ajustado				0.998758
Raíz del error cuadrático medio				9.927515
Media de respuesta				482.8222
Observaciones (o suma de pesos)				18

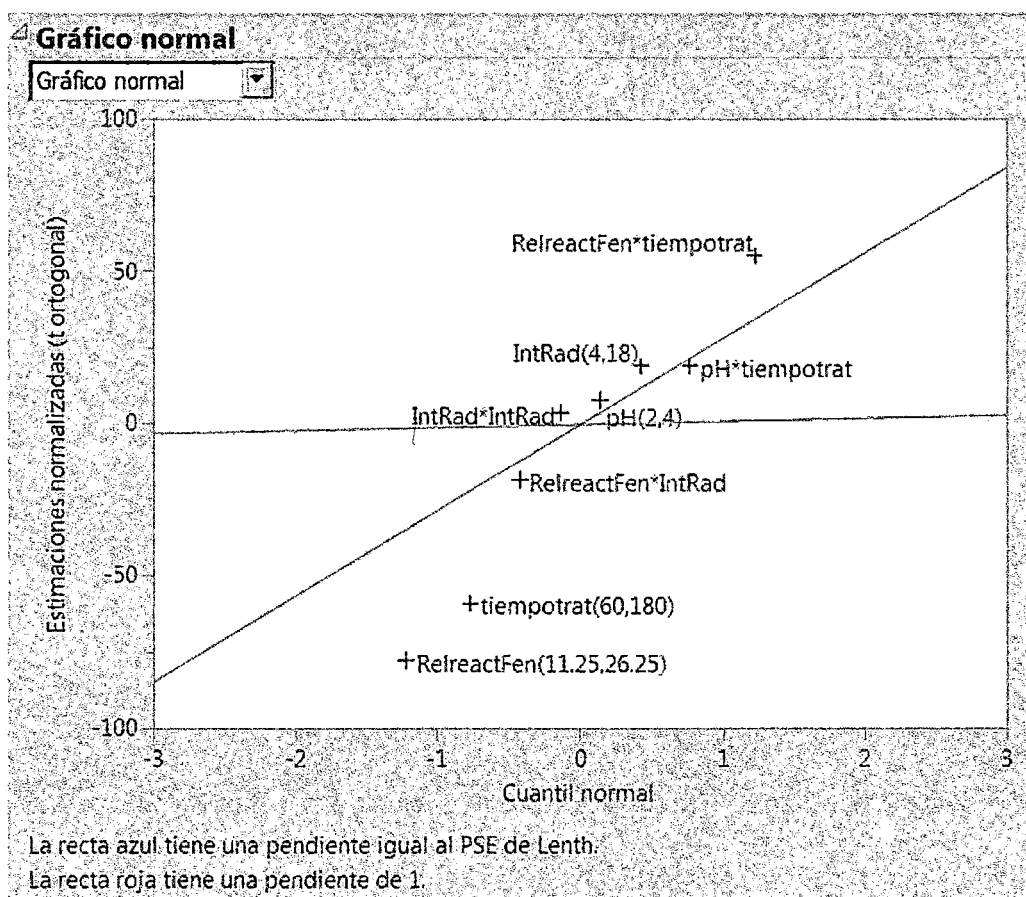
Análisis de varianza				
Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de los cuadrados	Razón F
Modelo	8	1348500.1	168563	1710.330
Error	9	887.0	99	Prob > F
C. Total	17	1349387.1		<.0001*

Estimaciones de los parámetros				
Término	Estimación	Error estándar	Razón t	Prob > t
Constante del modelo	839.76667	7.582265	110.75	<.0001*
RelectFen(11.25,26.25)	-222.3333	2.865827	-77.58	<.0001*
IntRad(4.18)	53.75	2.865827	18.76	<.0001*
pH(2.4)	22.166667	2.865827	7.73	<.0001*
tiempotrat(60.180)	-206.6667	2.865827	-72.11	<.0001*
RelectFen*IntRad	-268.5556	5.054843	-53.13	<.0001*
IntRad*IntRad	-500.9722	10.6375	-47.09	<.0001*
RelectFen*tiempotrat	407.61111	7.275162	56.03	<.0001*
pH*tiempotrat	95.555556	5.054843	18.90	<.0001*

Fuente: Propia

Figura No 7.4

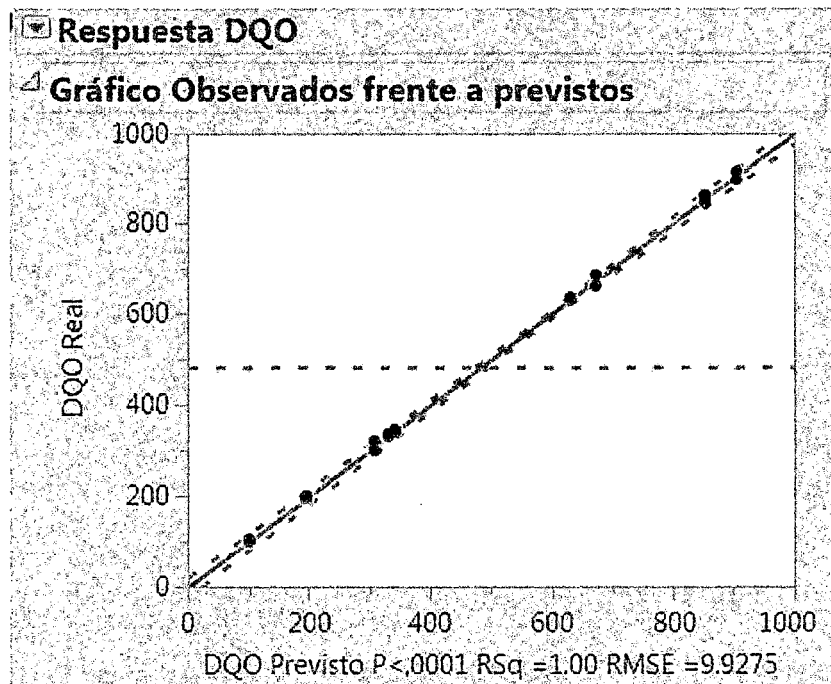
Gráfico Normal, indicando Términos significativos a tener en cuenta en el Modelo Final



Fuente: Propia

Figura No 7.5

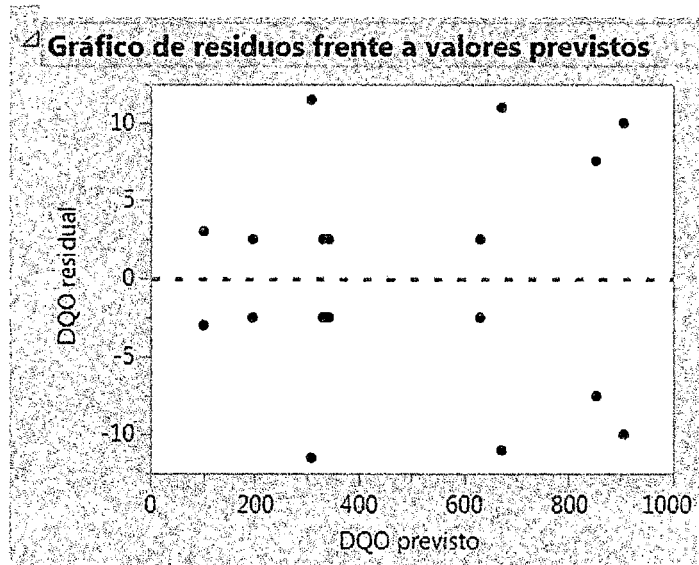
Respuesta DQO de observados frente a previstos



Fuente: Propia

Figura No 7.6

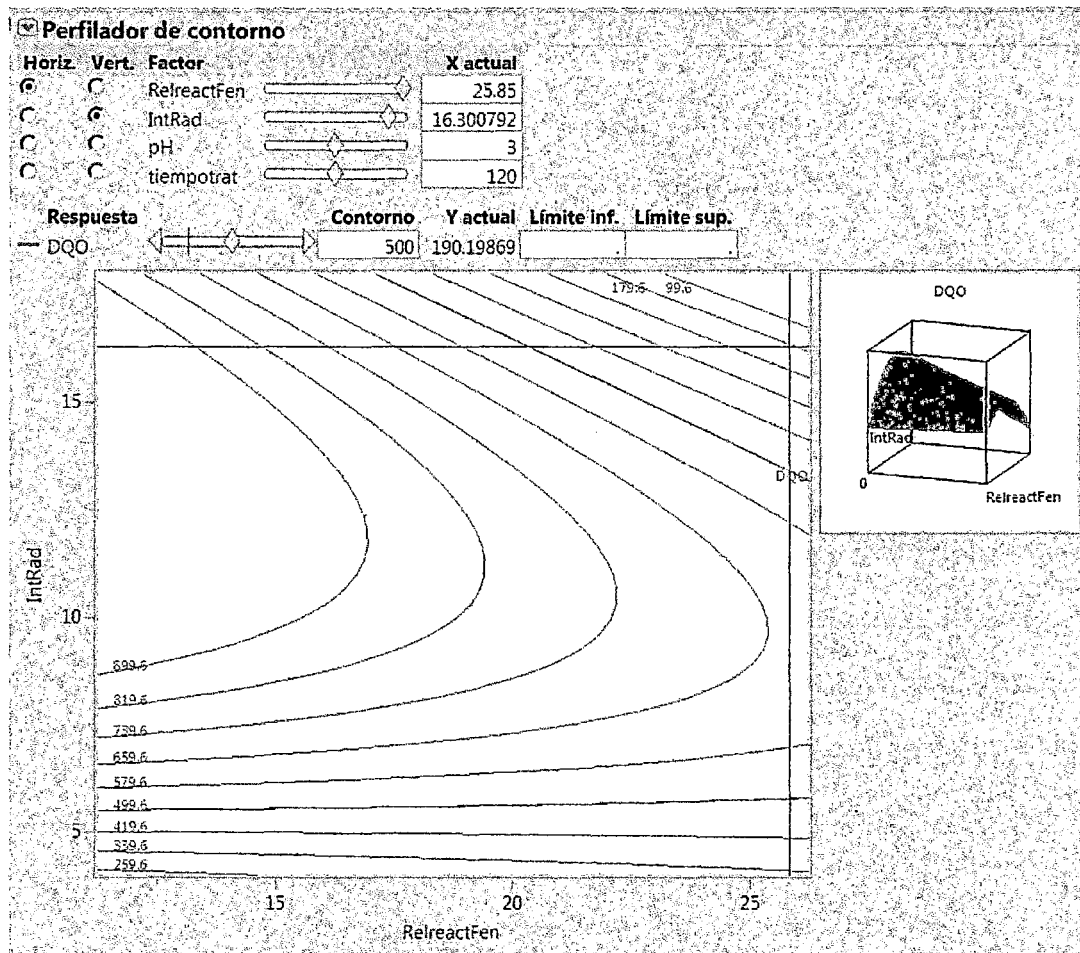
Respuesta DQO: Residuos frente a valores previstos



Fuente: Propia

Figura No 7.7

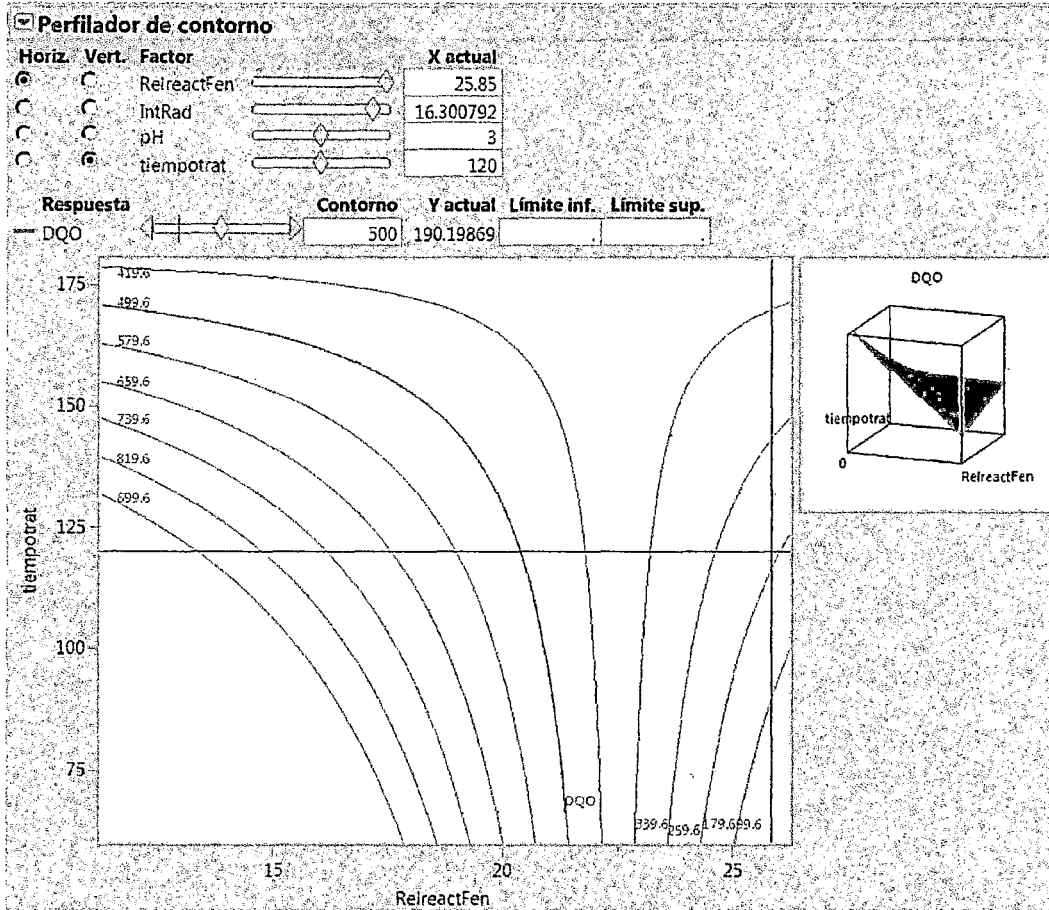
Perfil de contorno para las variables Relación de reactivos Fenton vs Intensidad de radiación



Fuente: Propia

Figura No 7.8

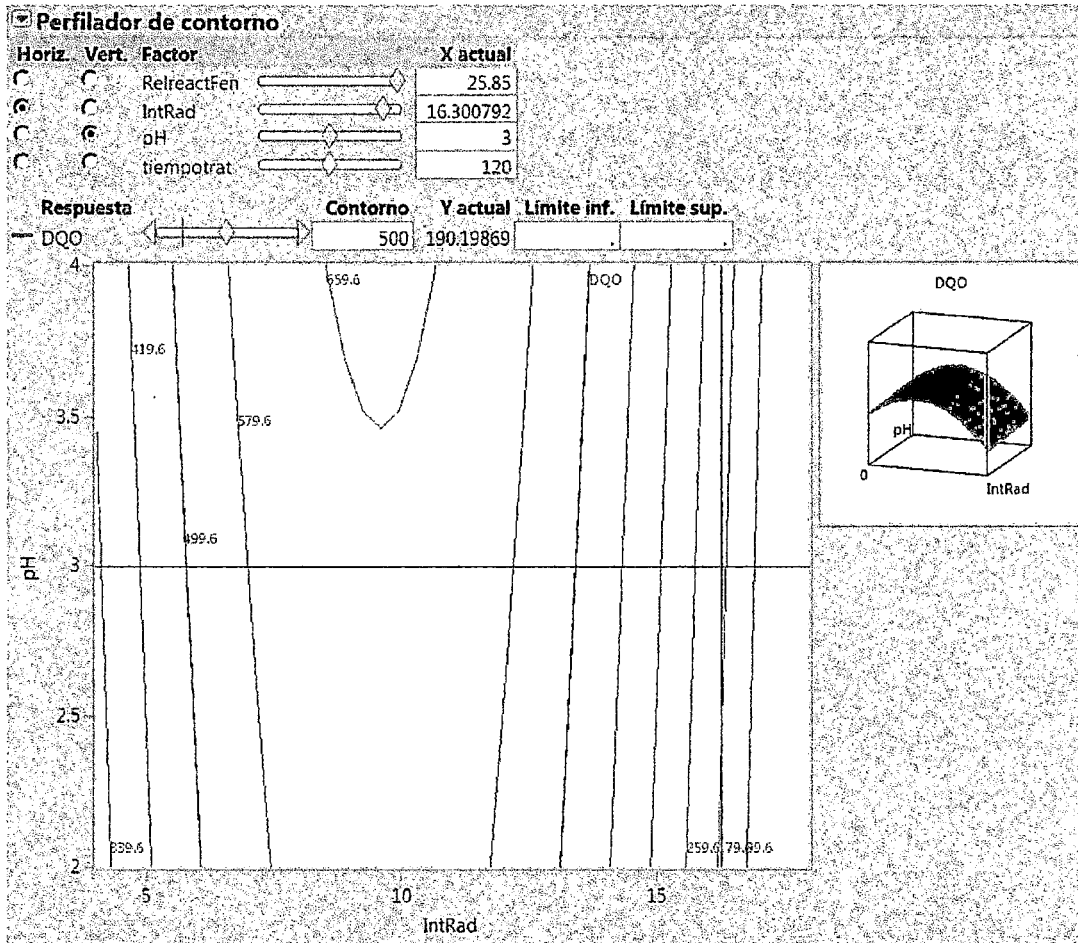
Perfil de contorno para la Relacion de reactivos Fenton vs Tiempo de tratamiento



Fuente: Propia

Figura No 7.9

Perfil de contorno para Intensidad de radiación vs pH



Fuente: Propia

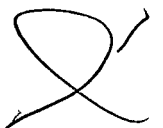
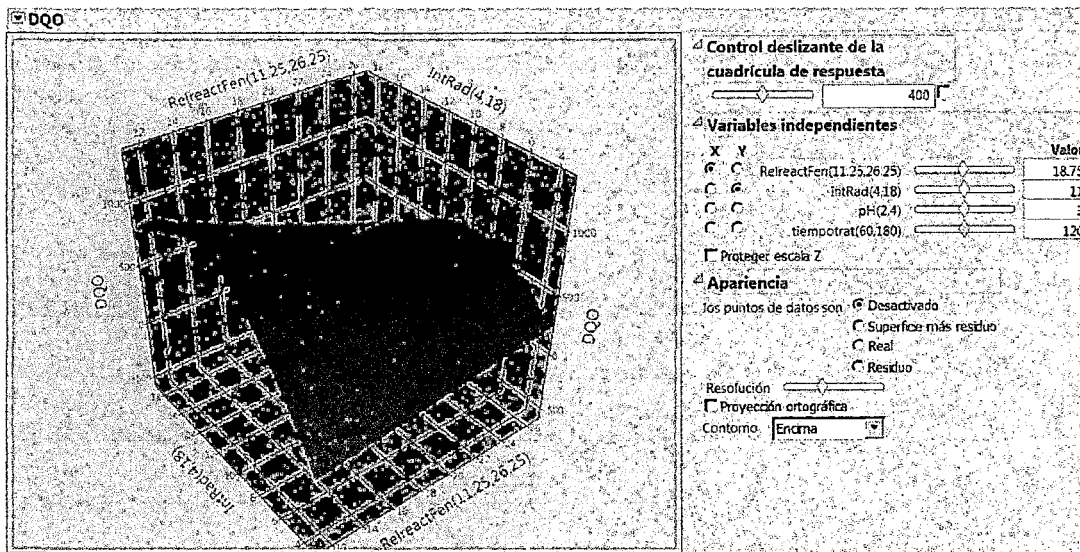


Figura No 7.10

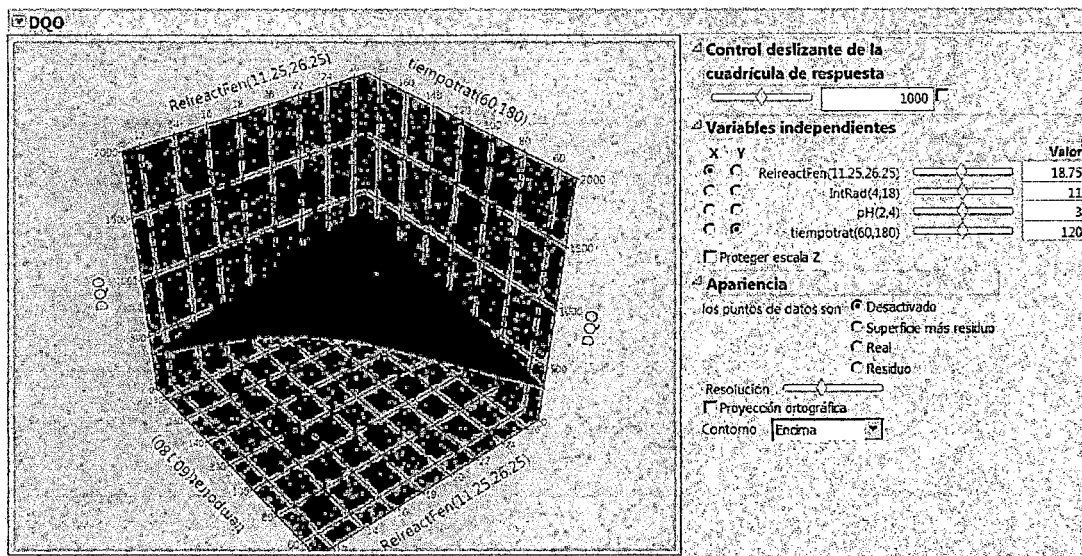
Superficie de Respuesta para las variables Relacion de reactivos Fenton vs Intensidad de radiación



Fuente: Propia

Figura No 7.11

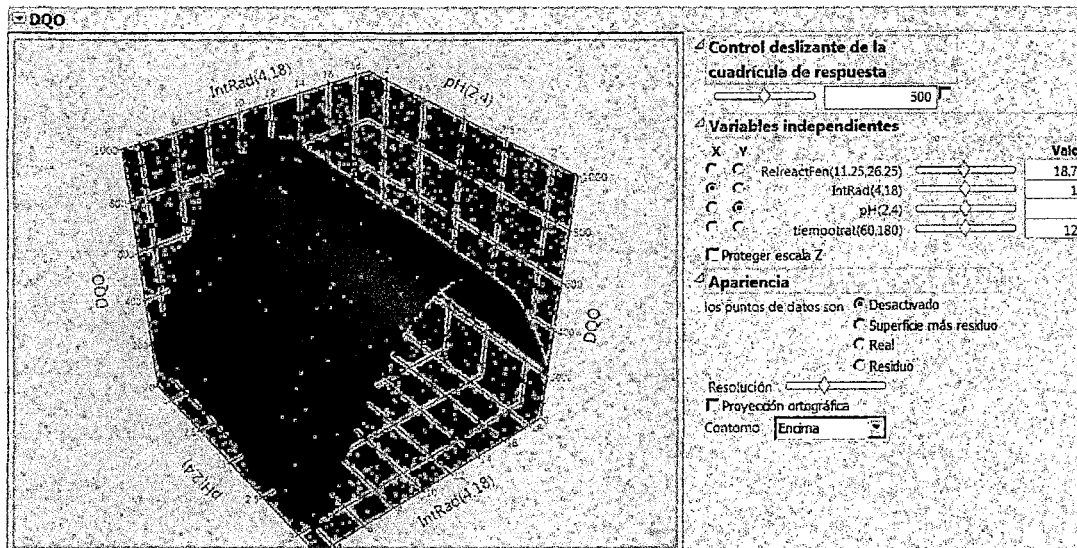
Superficie de Respuesta para la Relacion de reactivos Fenton vs Tiempo de tratamiento



Fuente: Propia

Figura No 7.12

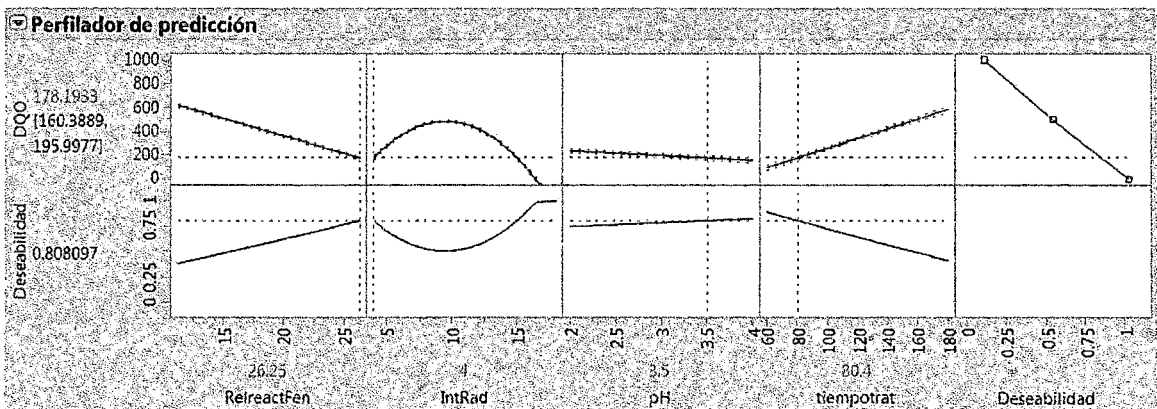
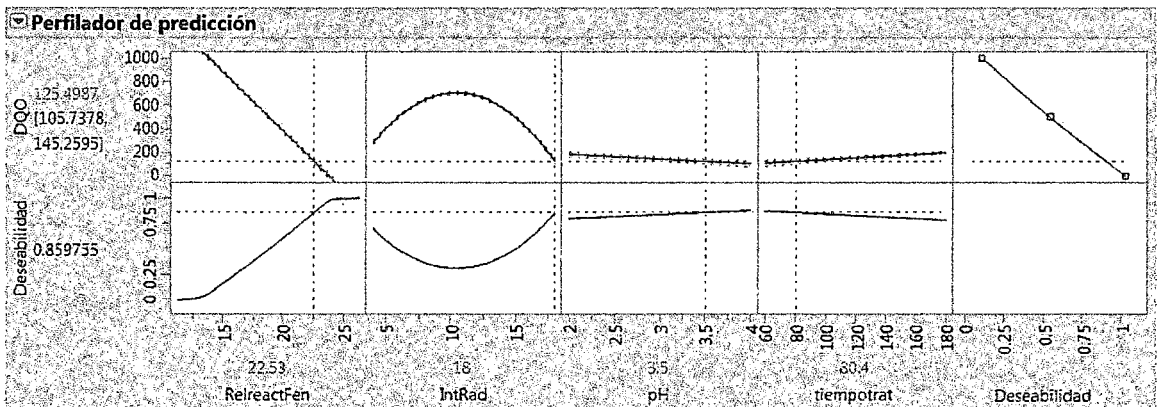
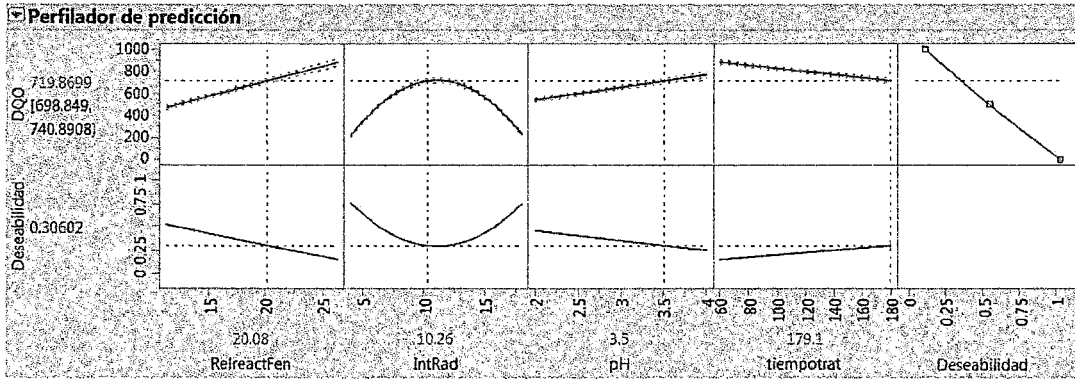
Superficie de Respuesta para Intensidad de radiación vs pH



Fuente: Propia

Figura No 7.13

Gráficos del Perfilador de Predicción para tres condiciones diferentes



Fuente: Propia

X. ANEXOS

Tabla No 1.1

Número de empresas exportadoras de textiles y confecciones según tamaño.

EMPRESAS	2000	2001	2002	2003	2004
GRANDES	28	29	28	29	39
MEDIANAS	43	51	55	59	73
PEQUEÑAS	653	728	809	923	1000
TOTAL	724	808	892	1011	1112

Fuente: Juan Pablo Céspedes. PROMPEX. 2005.

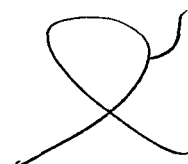


Tabla 1.2
Características de efluentes en la Industria Textil.

Parámetro	Rango prevaliente (mg/L)
BOD5	80-6000
COD	150-12000
TDS	15-8000
TSS	2900-3100
pH	7-9
Color (Pt-Co)	50-2500
Cloruros	1000-1600

Fuente: Adel Al Kdasi y otros (2004)

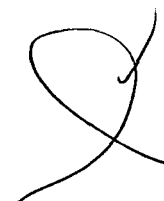


Tabla 1.3
Valores máximos permisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario

PARAMETRO	UNIDAD	EXPRESIÓN	VMA PARA DESCARGAS
			AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L	DBO ₅	500
Demanda Química de Oxígeno(DQO)	mg/L	DQO	1000
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	S.S.T.	500
Aceites y grasas	mg/L	A y G	100

Fuente: Decreto Supremo No 021-2009-VIVIENDA

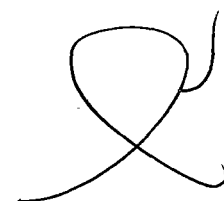
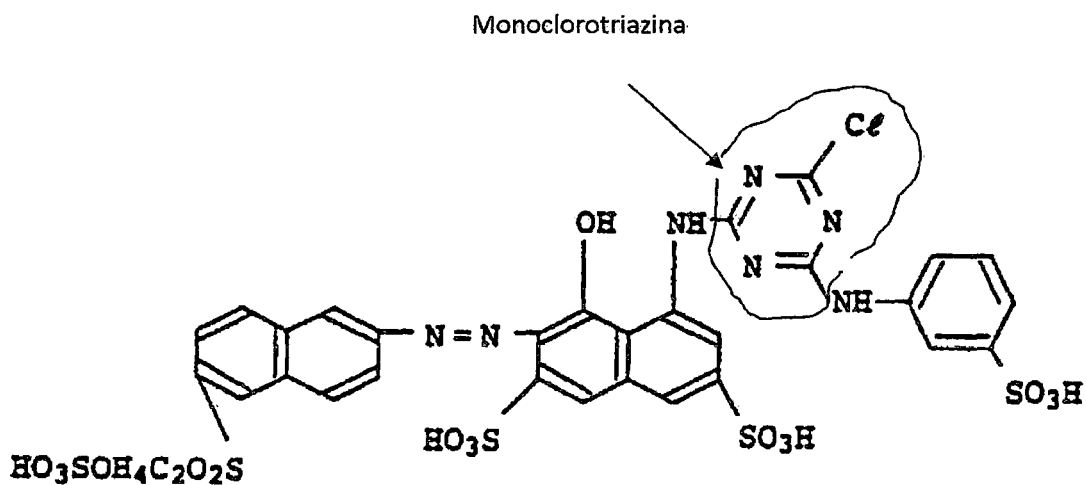

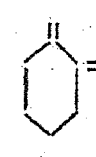


Figura No 4.1
Estructura de una molécula de colorante



Fuente: Shore John. Colorants and Auxiliaries. Organic Chemistry and application properties. Volume 1: Colorants. Second Edition.

Figura No 4.2
Principales Grupos Cromóforos

PRINCIPALES GRUPOS CROMOFOROS		
—N=N—	Azo	 Paraquinona
>C=S	Tiocarbonilo	
—N=O	Nitro	
—N=O	Nitroso	
—C=C—	Etilénico	 Ortoquinona
>C=O	Carbínol	
—C=N—	Azometino	
—S=S—	Disulfuro	

Fuente: Shore John. Colorants and Auxiliaries. Organic Chemistry and application properties. Volume 1: Colorants. Second Edition.



Figura No 4.3
Grupos auxóchromos más importantes

GRUPOS AUXOCROMOS	
— OH	Hidróxilo
— NH ₂	Amino
— COOH	Carboxilo
— N $\begin{matrix} / R \\ \backslash H \end{matrix}$	Amino monosustituido
— N $\begin{matrix} / R \\ \backslash R \end{matrix}$	Amino disustituido
— CO — r	Ácido (r = radical de ácido graso)
— SO ₃ H	Sulfónico
— SR	Sulfuro

Fuente: Shore John. Colorants and Auxiliaries. Organic Chemistry and application properties. Volume 1: Colorants. Second Edition.

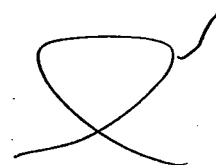
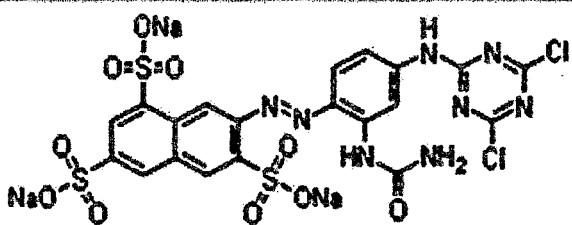
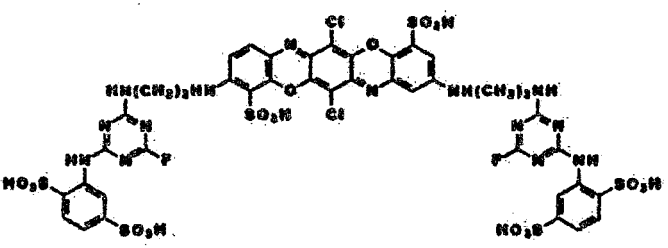
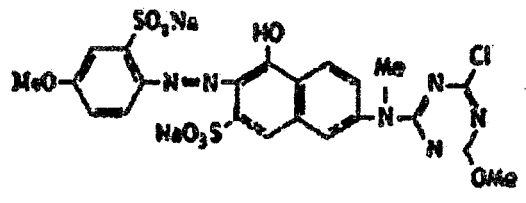
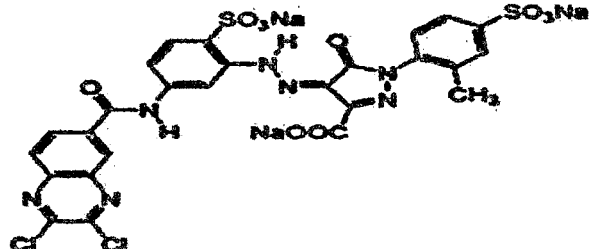
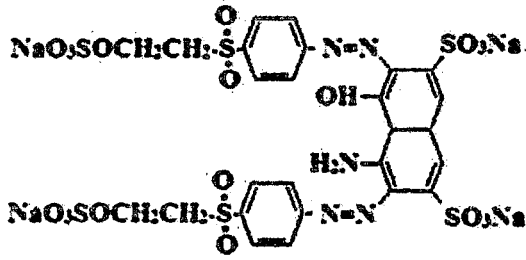


Figura No 4.4

Estructuras de Colorantes reactivos

<p>Procion MX</p>	
<p>Cibacron F</p>	
<p>Sabracron F</p>	
<p>Drimarene K</p>	
<p>Remazol</p>	

Fuente: Ghaly y otros (2014)

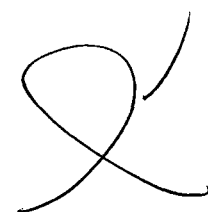
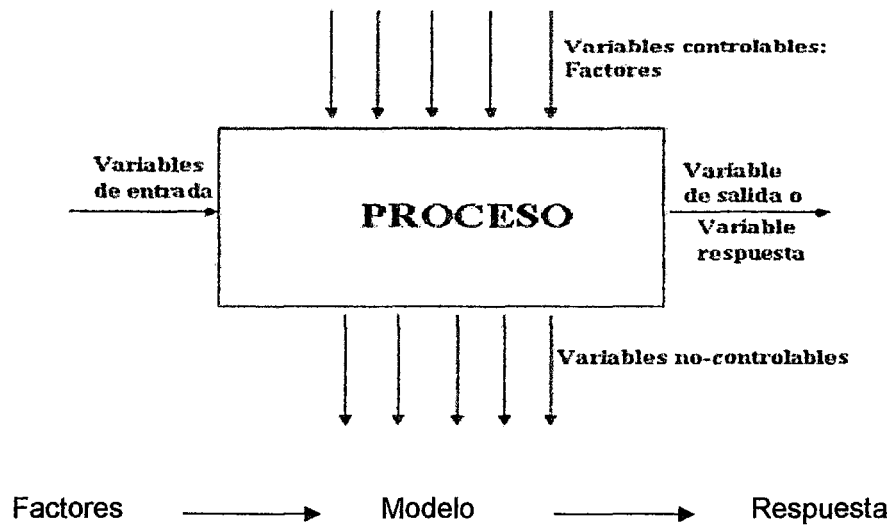


Figura 4.5

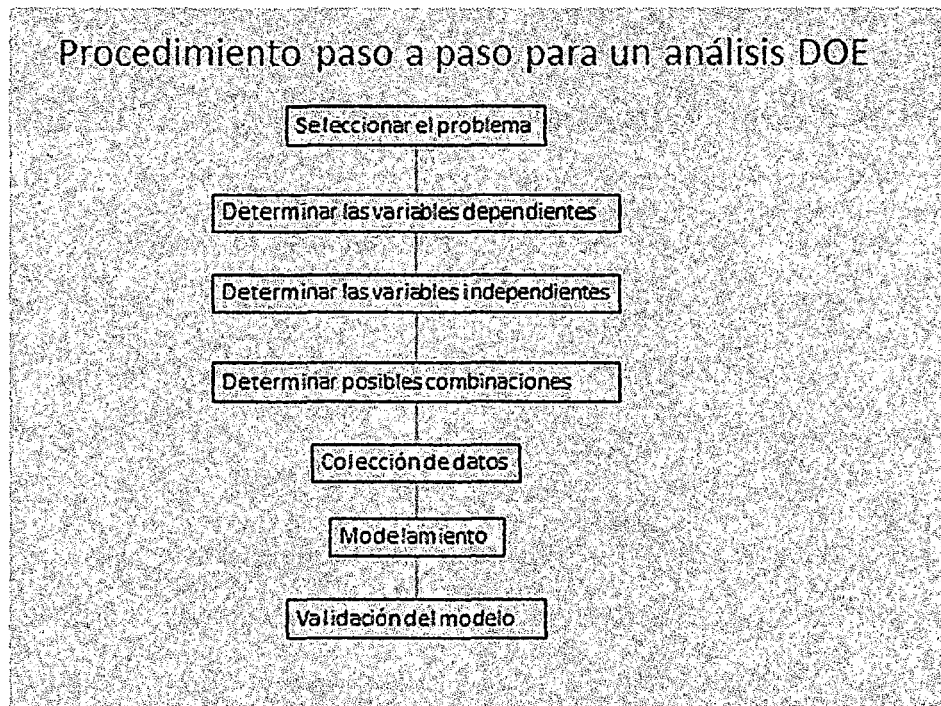
Representación esquemática considerando los factores y la respuesta de un proceso.



Fuente: KUEHL, R. (2001)

Figura No 4.6

Procedimientos a considerar para un Análisis DOE



Fuente: KUEHL, R. (2001)

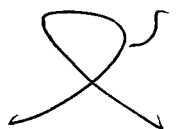


Figura No 4.7

Clases de diseños, dependiendo del propósito y el número de factores a ser considerados

APROXIMACIONES DOE:

Número de factores	Propósito	
	Tamizado/Estudio de los efectos de los factores	Construir un modelo/optimizar un proceso de salida
2-4	Diseños factoriales completos Diseños factoriales fraccionales	Diseño compuesto central Diseño Box-Behnken
5 o mas	Diseños factoriales fraccionales Diseño Plackett-Burman	Reducir el número de variables

Fuente: KUEHL, R. (2001)

Tabla No 4.1

Número de pruebas requeridas para un diseño factorial completo 2^k .

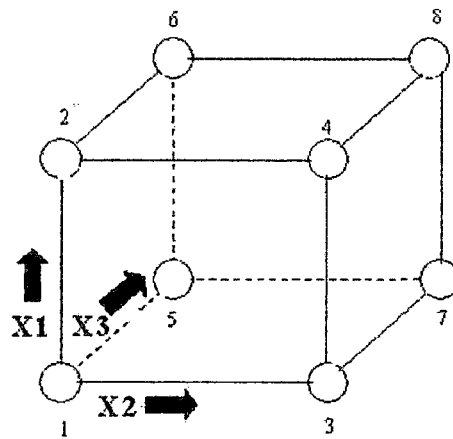
Número de factores	Número de pruebas
2	4
3	8
4	16
5	32
6	64
7	128

Fuente: KUEHL, R. (2001)



Figura No 4.8

Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, factores X_1 , X_2 y X_3



Fuente: KUEHL, R. (2001)

Tabla No 4.2

Tabla de Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, mostrando el orden de pruebas experimentales

Prueba experimental	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Fuente: KUEHL, R. (2001)

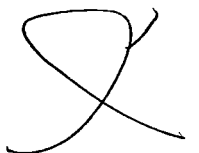
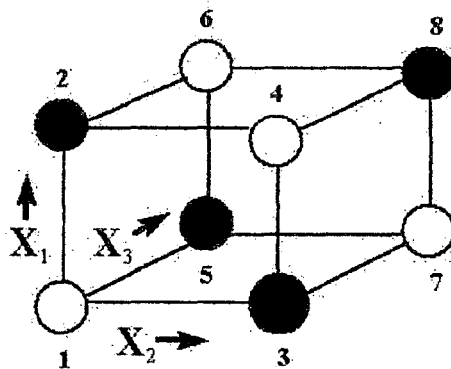


Figura No 4.9

Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, factores X_1 , X_2 y X_3



Fuente: KUEHL, R. (2001)

Tabla No 4.3

Tabla de Diseño 2^{3-1} con la columna X_3 ajustada a $X_1 \cdot X_2$

Prueba experimental	X_1	X_2	$X_3 = X_1 \cdot X_2$
1	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	+1

Tabla No 4.4

Tabla de Diseño 2^{3-1} equivalente, con la columna X_3 ajustada a $-X_1 \cdot X_2$

Prueba experimental	X_1	X_2	$X_3 = -X_1 \cdot X_2$
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	+1
3	-1	+1	+1
4	+1	+1	-1

Fuente: KUEHL, R. (2001)



Tabla No 4.5
Estructura de Diseño General para m factores

Par Foldover	Prueba (i)	Niveles de Factor				
		$X_{i,1}$	$X_{i,2}$	$X_{i,3}$	$X_{i,m}$
1	1	0	± 1	± 1	± 1
	2	0	± 1	± 1	± 1
2	3	± 1	0	± 1	± 1
	4	± 1	0	± 1	± 1
3	5	± 1	± 1	0	± 1
	6	± 1	± 1	0	± 1
.
.
.
m	2m-1	± 1	± 1	± 1	0
	m	± 1	± 1	± 1	0
Punto Central	2m+1	0	0	0	0

Fuente: Jones y Natschein (2011)



Tabla No 4.6

Diseño para 4 factores (m=4)

Prueba (i)	Niveles de Factor			
	$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$x_{i,3}$	$x_{i,4}$
1	0	+1	-1	-1
2	0	-1	+1	+1
3	-1	0	-1	+1
4	+1	0	+1	-1
5	-1	-1	0	-1
6	+1	+1	0	+1
7	-1	+1	+1	0
8	+1	-1	-1	0
9	0	0	0	0

Tabla No 4.7

Diseño para 5 factores (m=5)

Prueba (i)	Niveles de Factor				
	$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$x_{i,3}$	$x_{i,4}$	$x_{i,5}$
1	0	+1	+1	-1	-1
2	0	-1	-1	+1	+1
3	+1	0	-1	-1	+1
4	-1	0	+1	+1	-1
5	+1	-1	0	+1	-1
6	-1	+1	0	-1	+1
7	+1	-1	+1	0	+1
8	-1	+1	-1	0	-1
9	+1	+1	+1	+1	0
10	-1	-1	-1	-1	0
11	0	0	0	0	0

Fuente: Jones y Natschein (2011)



MATRIZ DE CONSISTENCIA SIMPLE

PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS
Problema General ¿Será posible Reducir los compuestos orgánicos persistentes de agua residual Sintética de la industria textil empleando el método foto-Fenton?	O. General Desarrollar un Sistema Fotoquímico para la reducción del contenido de compuestos Orgánicos persistentes en agua residual sintética de la industria textil.	Hipótesis General El sistema fotoquímico reducirá la carga de contaminantes orgánicos persistentes en un 80% luego del tratamiento.
Problemas Específicos	O. Especifico	Hipótesis Especificas
1. ¿Cómo se determinará el nivel de carga orgánica en el agua residual sintética?	1. Determinar el DQO en el efluente textil sintético luego del tratamiento.	1. La determinación de DQO se realizará empleando el método espectrofotométrico.
1. ¿Cuáles son las variables de proceso importantes en el tratamiento fotoquímico de un agua residual textil sintética?	2. Estudiar los efectos de las variables de proceso sobre la eficiencia del tratamiento.	2. Para generar los datos se utilizara un diseño de cribado definitivo para cuatro factores. Se empleara un modelo matemático de segundo orden.
3. ¿Cuáles son los valores óptimos de las variables de proceso en un tratamiento Fotoquímico del agua residual textil sintético?	3. Determinar variables de proceso en sus valores óptimos.	3. Valores de variables optimas de proceso son: pH=3, relación de reactivos Fenton=15., intensidad de radiación=11 W.

Fuente Propia



OPERACIONALIZACION DE VARIABLES

VARIABLE	DIMENSIONES	INDICADORES	METODO DE RECOLECCION DE DATOS
VARIABLE INDEPENDIENTE Método de tratamiento	Parámetros de operación. Tratamiento Fotoquímico	1. Relación de reactivos Fenton: $\frac{\text{mg H}_2\text{O}_2/\text{L}}{\text{mg Fe}^{+2}/\text{L}}$ = 11,25, 18,75 y 26,25 2. Intensidad de radiación: (Watts) Lámparas de 4, 11 y 18 W 2. pH (-log[H+]): 2, 3 y 4. 3. Tiempo de tratamiento (min): 60, 120 y 180.	1. Preparación en laboratorio en la proporción adecuada. 2. Lámparas UV Phillips, con datos proporcionados por el fabricante. 3. Potenciómetro pH-300 Hanna Instruments. 4. Cronómetro.
VARIABLE DEPENDIENTE Nivel de concentración de compuestos orgánicos persistentes en el efluente luego del tratamiento.	Parámetro químico después del tratamiento	Contenido DQO (mg O ₂ /L) luego del tratamiento	Espectrofotómetro UV Vis.

Fuente: Propia

