



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

Implementación de un tratamiento biológico, fisicoquímico y avanzado de oxidación para remoción de butil acetato en efluentes residuales industriales

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de

Maestro en Ciencia y Tecnología Ambiental

Presenta:

I.Q. ROXANA CARRILLO CABRERA

Dirigido por:

Dr. ALDO AMARO REYES

Co-Director:

Dr. JOSÉ ALBERTO RODRÍGUEZ MORALES

Centro Universitario

Querétaro, Qro.

SANTIAGO DE QUERETARO, QUERÉTARO, 2021

México



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
Facultad de Química

Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

I.Q. ROXANA CARRILLO CABRERA

Dirigido por:
Dr. Aldo Amaro Reyes

Co-Director:
Dr. José Alberto Rodríguez Morales

Con Tema de Tesis:

Implementación de un tratamiento biológico, fisicoquímico y avanzado de oxidación para remoción de butil acetato en efluentes residuales industriales

Dr. Aldo Amaro Reyes
Presidente

Firma

Dr. José Alberto Rodríguez Morales
Co-director

Firma

Dr. Jorge Noel Gracida Rodríguez
Secretario

Firma

Dr. Juan Campos Guillén
Suplente

Firma

Dra. Janet Ledesma García
Vocal

Firma

Centro Universitario

Querétaro, Qro.

Agradecimientos

Agradezco a Dios por la vida, a mi familia por todo su amor y apoyo incondicional, a mis buenos amigos por brindarme su amistad y a mis profesores por recordarme que siempre se puede ser mejor.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUCCIÓN	3
2. ANTECEDENTES	5
2.1. Agua residual	5
2.1.1. Tipos de tratamientos para agua residual	5
2.2 Biorreactor	8
2.2.1 Factor de biodegradación	9
2.3 Oxidación avanzada	10
2.4. Residuos industriales	12
2.5. Residuos peligrosos	12
2.6 Butil acetato.....	13
2.6.1. Butil acetato en la industria	15
2.6.2. Toxicología	16
2.7 Compuestos orgánicos volátiles (COV)	17
3. JUSTIFICACIÓN.....	20
4. OBJETIVOS.....	21
4.1 General.....	21
4.2 Específicos	21
5. HIPÓTESIS.....	22
6. METODOLOGÍA	23
6.1 Obtención de muestra	23
6.2 Tratamiento fisicoquímico.....	23
6.3 Sólidos totales	24
6.4 Sistema de filtración	25
6.5 PAO.....	25
6.6 Tratamiento biológico: Desarrollo del biorreactor	27
6.7 Medio de soporte.....	28
6.8 Desarrollo del proceso biológico	28
6.9 Coeficientes biocinéticos	29
6.10 Adaptación del proceso biológico aerobio (PBA) a la muestra problema con butil acetato	30
6.11 Sistema de filtración	31

6.12 PAO.....	31
6.13 Cuantificación de butil acetato.....	31
7. RESULTADOS.....	33
7.1 Caracterización del efluente con butil acetato	34
7.2 Tratamiento fisicoquímico.....	36
7.3 Tratamiento biológico: Desarrollo del biorreactor	39
7.3.1 Obtención del área superficial del soporte	39
7.3.2 Biorreactor	40
7.4 Constantes biocinéticas.....	41
7.6 Retención hidráulica	51
7.7 Sistema de filtración	53
7.8 Cuantificación de butil acetato.....	55
7.9 PAO.....	60
9. Discusión	69
10. Conclusión	71
10. BIBLIOGRAFÍA.....	72

RESUMEN

El butil acetato es un contaminante altamente inflamable en la industria de la pintura y aeronáutica, y se encuentra en los efluentes residuales industriales. La exposición a este contaminante en un promedio de 925 ppm puede producir vértigo, somnolencia, irritación en vías respiratorias y supresión del sistema nervioso central. Es por ello que se busca minimizar el riesgo asociado a este contaminante mediante tecnologías alternativas para tratar aguas residuales de la industria de los recubrimientos. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo fue el diseño y desarrollo de tratamientos para la remoción de butil acetato en efluentes residuales industriales. Para esto se implementó la combinación de procesos de coagulación-floculación, proceso biológico aerobio fijo acoplado a un proceso avanzado de oxidación (PAO). Se evaluó la degradación por microorganismos presentes en agua residual doméstica con diferentes concentraciones de la muestra problema con butil acetato en el proceso biológico. La experimentación se llevó a cabo en tres tanques de acrílico de 81, 99 y 100 L de capacidad, adaptados como biorreactores con suministro de oxígeno. Para el PAO se utilizó un colector compuesto parabólico (CCP) acoplado al sistema, para verificar la eficiencia de cada proceso. El tratamiento biológico acoplado al proceso de filtración logró degradar el 100 % de butil acetato, durante el proceso se identificó la trietanolamina, el cual es un compuesto menos dañino al ambiente. La mayoría de los compuestos residuales presentes en la muestra tratada fueron degradados por medio de un proceso de oxidación avanzada a excepción del 1-4 Dioxano el cual se redujo en un 99.3 % comparado con la concentración inicial del valor obtenido en abundancia 6,831,000.

Palabras clave: Proceso biológico aerobio, PAO, butil acetato, tratamiento de aguas.

ABSTRACT

Butyl acetate is a highly flammable pollutant in the paint and aircraft industries and is found in industrial waste effluents. Exposure to this pollutant at an average of 925 ppm can cause dizziness, drowsiness, respiratory tract irritation, and central nervous system suppression. That is why it seeks to minimize the risk associated with this pollutant through alternative technologies to treat wastewater from the coatings industry. Therefore, the aim was to design and development of treatments for the removal of butyl acetate in industrial waste effluents. Thus, the combination of coagulation-flocculation processes was implemented, a fixed aerobic biological process coupled with an advanced oxidation process (AOP). The degradation of microorganisms present in domestic wastewater with different concentrations of the test sample with butyl acetate in the biological process was evaluated. The experimentation was carried out in three acrylic tanks of 81, 99 and 100 L capacity, adapted as bioreactors with oxygen supply. For the PAO, a parabolic composite collector (PCC) coupled to the system was used to verify the efficiency of each process. The biological treatment filtration process coupled managed to degrade 100 % of butyl acetate, during the process triethanolamine was identified, which is a less harmful compound to the environment. Most of the residual compounds present in the treated sample were degraded through an advanced oxidation process except for 1-4 Dioxane which was reduced by 99.3% compared to the initial concentration of 6,831,000 abundance.

Keywords: Aerobic biological process, AOP, butyl acetate, water treatment.

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento demográfico de la población y el incremento de la actividad industrial han ocasionado un impacto negativo en el acceso en cantidad como en calidad del recurso hídrico, esto debido al uso indiscriminado, contaminación y disposición final de efluentes sin tratamientos previos (Mastroianni et al., 2017).

La contaminación de las aguas superficiales como subterráneas, se ha generado por las altas concentraciones de diversas especies químicas. Éstas proceden de fuentes de contaminación difusas (uso de pesticidas, producción de estiércol en la agricultura) y puntuales (vertederos industriales, así como en las prácticas industriales mineras) (Mastroianni et al., 2017).

Los efluentes provenientes de los procesos industriales contienen productos tóxicos, compuestos orgánicos dañinos y metales, variando tanto en su composición como en el tipo y concentración, dependiendo de los procesos que los generan (Hernández y González, 1993).

Los compuestos orgánicos naturales en el ambiente suelen degradarse lentamente de forma natural en componentes menos dañinos, sin embargo, los compuestos orgánicos volátiles (COV) que se encuentran en los efluentes derivados de los procesos industriales no se consideran biodegradables (CONAMA, 1998).

Los COV son utilizados en la fabricación de pinturas, barnices, ceras y son principales contaminantes orgánicos utilizados como solventes en la industria química, siendo el butil acetato ($C_6H_{12}O_2$), de mayor uso, como disolvente en resinas poliuretano y en pinturas (decapantes) para aplicaciones especiales (Kobe, 1958; Kirk-Othmer, 1998; Castellani, 2014). Es un líquido incoloro de olor afrutado, soluble en solventes orgánicos, altamente inflamable, y peligroso para la salud, afectando al sistema nervioso central (NIOSH, 2019).

Se ha reportado en diversos estudios que aguas contaminadas con compuestos semejantes al butil acetato, como etil ter-butil éter ($C_6H_{14}O$), metil ter-butil éter ($C_5H_{12}O$), ter-amil metil éter ($C_6H_{14}O$) y diisopropil éter ($C_6H_{14}O$), han sido tratadas

mediante el uso de microorganismos en un proceso de biodegradación (Bartling et al., 2011; Thornton et al., 2020). Debido a que es un proceso lento, se ha implementado la adición de bacterias seleccionadas específicas por su eficiencia en la remoción de contaminantes (Thornton et al., 2020). Los usos de tratamientos biológicos en serie con procesos de oxidación avanzada resultan de mayor beneficio, potencializando la degradación del contaminante en efluentes de naturaleza recalcitrante, permitiendo el cumplimiento de los estándares de calidad y legislación vigente (Rodríguez et al., 2008). En el presente trabajo encontramos que bajo un tratamiento fisicoquímico y biológico se logró remover en su totalidad el butil acetato presente en el efluente residual industrial, por lo cual nuestra metodología pudiera ser relevante en sistemas de tratamientos contaminados con este compuesto orgánico.

2. ANTECEDENTES

2.1. Agua residual

El agua residual puede clasificarse de acuerdo a su origen: sector industrial, comercial y doméstico, en algunos casos no se implementan tratamientos adecuados para su reutilización, ya que, dependiendo de la normatividad vigente y el interés económico de cada empresa, es la importancia que se le da al proceso de tratamiento (Davis, 2010).

La concentración de los contaminantes presentes en aguas residuales es variada, de acuerdo al origen de la muestra y el uso industrial, se pueden encontrar sólidos suspendidos, materia orgánica, aceites, grasas, nitrógeno y fósforo. Las técnicas de filtración de membrana, carbón activado y precipitación son las más utilizadas para su recuperación (Mendoza et al., 2016).

2.1.1. Tipos de tratamientos para agua residual

Los tratamientos más utilizados en los procesos de depuración en agua residual son los primarios, secundarios y terciarios, las condiciones en las que se basa la elección de un tratamiento son: el caudal a tratar, la concentración de contaminantes, el tipo de contaminantes, la climatología del lugar y la continuidad en el suministro de agua bruta, a continuación, se describen los tratamientos:

Pretratamiento. – La etapa se lleva a cabo mediante la eliminación de los sólidos de mayor tamaño que llegan para ser tratadas en la planta de tratamiento (Davis, 2010).

Tratamiento Primario. - Principalmente se eliminan los sólidos en suspensión de las aguas crudas aplicando diferentes procesos fisicoquímicos. Éstos sólidos pueden ser: sedimentables, flotantes o coloidales (Tuset et al., 2018).

Sedimentación. – Esta etapa se realiza por gravedad resultando la separación de partículas más densas que el agua, las cuales se almacenan en el fondo del recipiente. Pueden emplearse sedimentadores rectangulares, circulares y lamelares

(González et al., 2015).

Flotación. - Es una operación unitaria que se emplea para la separación de partículas sólidas o líquidas de una fase líquida. Se fundamenta en la diferencia de densidades y permite la separación de materia sólida o en algunos casos líquida que presenten menor densidad que la del líquido que sube a la superficie. Se tienen dos sistemas de flotación: a) por aire disuelto, en el que el aire que se suministra en el agua residual tiene una presión de varias atmósferas y b) por aire inducido donde el suministro se lleva a cabo por difusores los cuales producen burbujas para garantizar la aireación (Arboleda, 2000).

Coagulación – Floculación. – Las suspensiones coloidales normalmente se forman cuando se encuentran presentes partículas pequeñas y hay interacciones eléctricas entre ellas, con una velocidad de sedimentación más lenta. Para que esta etapa sea eficiente es necesario la adición de reactivos químicos los que ayudan a la desestabilización de la suspensión coloidal (coagulación) y finalizada esta etapa la cual facilita la floculación y permite que fácilmente se sedimenten las partículas. Los coagulantes son soluciones que proporcionan cargas eléctricas contrarias a las presentes en el coloide (MRWA, 2009).

Filtración. - Es una operación por la cual se hace pasar el líquido atravesando el medio filtrante, con el fin de detenerla toda la materia en suspensión posible (incluida la demanda bioquímica de oxígeno particulada) de los efluentes de los procesos de tratamiento biológicos y químicos (Arboleda, 2000). El medio filtrante normalmente es de arena el cual puede tener una altura variada. El comportamiento de los primeros centímetros del lecho gobierna el comportamiento del resto del lecho (Cleasby, 1969; Adin y Rebhun, 1974).

Tratamiento secundario. - Se fundamentan en procesos biológicos empleando microorganismos, los más utilizados son las bacterias, siendo estos los responsables de la eliminación principalmente de la materia orgánica biodegradable coloidal y disuelta (Davis, 2010).

Digestión. – Se aplica a sistemas aeróbicos en donde el agua residual se introduce a un reactor donde se realiza la digestión aeróbica, siendo los microorganismos los responsables de oxidar la materia orgánica disuelta con la ayuda del oxígeno (Mihelcic y Zimmerman, 2011; Fuentes et al., 1990).

Decantación. – Esta etapa se lleva a cabo en los sedimentadores secundarios donde los lodos que se forman se sedimentan por gravedad.

Tratamiento terciario. - Para eliminar la carga orgánica residual y otras sustancias no eliminadas en los tratamientos secundarios, como el fósforo y nitrógeno se usa combinación de procesos, desde tratamientos físicos, químicos o biológicos, nombrados a continuación: procesos de microfiltración, ultrafiltración y filtración, también se encuentran los de intercambio iónico, ósmosis inversa, adsorción y membranas (Davis, 2010).

Otro tratamiento es la desinfección, este proceso se fundamenta en la eliminación y/o inactivación de los microorganismos patógenos o vivos, para así poder reutilizar el agua tratada. Por nombrar algunos está la cloración, electrodesinfección y ozonización (Manahan et al., 2011).

Los componentes principales de los efluentes según su origen (Spinelli et al., 2018):

- Industria metalúrgica. – Principalmente el cobre, níquel, plomo, zinc, cromo, cobalto, cadmio, ácidos clorhídricos, sulfúricos y nítricos, incluyendo los detergentes.
- Industria papelera. – Se encuentra el cobre, zinc, mercurio Sulfitos ácidos, materia orgánica y residuos fenólicos.
- Industria petroquímica. – Se reportan principalmente los hidrocarburos, plomo, mercurio, aceites, derivados fenólicos y nafténicos así como los residuos semisólidos.
- Industrias de la alimentación. - Materia orgánica, nitritos, ácidos y microorganismos entre otros.
- Industrias textiles. - Sulfuros, anilinas, ácidos, hidrocarburos y detergentes.

- Industrias del cuero. – Los principales el cromo, sulfuros, compuestos nitrogenados, tinturas y microorganismos patógenos.
- Industrias químicas. – Los desechos lo conforman los ácidos orgánicos e inorgánicos, sales y metales pesados.
- Instalaciones sanitarias. – Lo conforman los microorganismos, jabones y detergentes.

Estos efluentes cuentan con grandes concentraciones de residuos considerados como peligrosos (NOM-052-SEMARNAT, 2005). Cuando estos efluentes son vertidos a cuerpos receptores sin tratamiento previo tienen un impacto negativo para el medio ambiente. La Norma Oficial Mexicana, NOM-001-SEMARNAT, 1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

Una evaluación en las plantas de tratamiento a nivel nacional en el año 2016 reportó que sólo el 57 % de las aguas que se recolectaban del alcantarillado habían sido tratadas (CONAGUA, 2016). Debido a los problemas que presentan los efluentes que no cuentan con los tratamientos adecuados, es la importancia y el interés de desarrollar e implementar nuevas tecnologías híbridas para el tratamiento de aguas residuales e industriales.

2.2 Biorreactor

Los sistemas de tratamiento biológico han ganado importancia en los últimos tiempos, ya que demostraron ser eficientes en la remoción de los contaminantes provenientes de muchas industrias. De los cuales se obtienen efluentes de buena calidad incluida la nitrificación total, siendo una tecnología económica y amigable con el ambiente (Ghyasem et al., 2005).

Los procesos biológicos tales como el sistema de lodos activados, lagunas de aireación y filtros percoladores, son los más empleados para el tratamiento de aguas residuales industriales debido a su aplicación a gran escala, fácil operación y mantenimiento, mejor control de variables y bajo costo de operación con respecto a los tratamientos fisicoquímicos (Jou et al., 2003).

Existen dos tipos de biorreactores, aerobios y anaerobios, éstos aprovechan la capacidad de determinados microorganismos para asimilar la materia orgánica y nutrientes disueltos en el agua residual, reduciendo en cantidad los compuestos solubles, mientras que la materia orgánica es asimilada por los microorganismos como fuente de carbono (Tuset, 2018).

La aplicación del tratamiento biológico se basa en la eliminación de la materia orgánica biodegradable mediante microorganismos, soluble, coloidal y suspensión, ésta constituye la fuente de energía de los microorganismos, pero además estos también necesitan de la presencia de nutrientes especialmente de nitrógeno y fósforo (Alcarraz et al., 2014). A estos sistemas se le puede adicionar soporte inerte sintético (como materiales plásticos, espumas, cerámicas, etc.) o natural (rocas, carbón, basalto, etc.) para la formación de la biomasa la cual se adhiere a ella (Nava et al., 2014).

En el 2014, se realizó una comparación de un biorreactor de biomasa suspendida y un biorreactor de biomasa adherida a un soporte para la biodegradación de compuestos tóxicos contenidos en aguas residuales de procesos petroleras, dando como resultado un porcentaje de remoción del 99 % del compuesto toxico, en ambos biorreactores (Nava et al., 2014). Se ha demostrado en estudios previos, una alta eficiencia en la remoción de contaminantes en efluentes similares (Silva et al., 2002).

2.2.1 Factor de biodegradación

La aplicación del factor de biodegradación es utilizada para verificar la eficacia del sistema biológico, consiste en determinar qué cantidad de DQO (materia orgánica e inorgánica que existe en la muestra) de un efluente y es susceptible a ser depurada por los microorganismos en 5 días (DBO_5), criterios de biodegradabilidad según la relación DBO_5/DQO en el Cuadro 1 (Ardila et al., 2012).

Cuadro 1 Relación DBO_5 / DQO.

DBO_5/DQO	Eficacia del sistema biológico
-------------	--------------------------------

>0.8	Muy biodegradable
0.7 – 0.8	Biodegradable
0.3 – 0.7	Poco biodegradable
<0.3	No biodegradable

2.3 Oxidación avanzada

Los PAO se fundamentan en los procesos fisicoquímicos los cuales son capaces de hacer cambios en la estructura química de los contaminantes debido a la acción de involucrar especies transitorias con poder oxidante por ejemplo el radical hidroxilo (HO[•]). Éste radical es altamente eficiente para oxidar la materia orgánica incluyendo los contaminantes persistentes (Gogate et al., 2004).

Los PAO se clasifican en fotoquímicos, los cuales requieren de radiación (UV o UV-vis) y no fotoquímicos, los cuales requieren de compuestos químicos (O₃, H₂O₂, Fe²⁺) o procesos electroquímicos. En los procesos fotoquímicos encontramos el ultravioleta de vacío, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/O₃ / H₂O₂, fotocátalisis solar, homogénea y heterogénea. Mientras que en los procesos no fotoquímicos se encuentran la ozonización, ozonización con O₃/H₂O₂, procesos Fenton (Fe⁺²/H₂O₂) y relacionados, oxidación electroquímica, radiólisis, tratamiento con haz de electrones, plasma no térmico, oxidación en agua tanto subcrítica como supercrítica, irradiaciones gamma, así como aceleradores de electrones (Bes et al., 2012).

Otra clasificación de los PAO según Teixeira et al., 2004 es en homogéneos (catalizador-substrato formando una única fase como es el foto-Fenton y similares) y heterogéneos (catalizador-substrato en estado líquido y sólido como la fotocátalisis con TiO₂ formando un sistema de dos fases. Algunos PAO implementan reductores químicos los que permiten las transformaciones en los contaminantes persistentes, especialmente los que no son susceptibles a la oxidación, como ejemplo se encuentran los iones metálicos y compuestos halogenados (Legrini et al., 1993).

Una de las tecnologías avanzadas de oxidación más usada y eficiente en el tratamiento de aguas residuales industriales, es la fotocátalisis heterogénea usando

como catalizador el óxido de titanio (TiO_2), este catalizador presenta más ventajas en comparación con otros catalizadores, ya que presenta propiedades sobresalientes como alta estabilidad fotoquímica, baja toxicidad y se considera de bajo costo (Pérez et al., 2005).

Las principales ventajas de los PAO respecto a los métodos tradicionales (Polezi et al., 2003; Rodríguez et al., 2008):

- Transforman y destruyen químicamente el contaminante hasta la mineralización.
- Minimiza la generación de residuos que requieran un tratamiento posterior.
- Son altamente eficientes para contaminantes refractarios (pesticidas, fenoles, surfactantes, etc.) que soportan con éxito otros tratamientos como el biológico aumentando la biodegradabilidad.
- No transfieren de fase los contaminantes (como ocurre en las técnicas de membranas, carbón activado, entre otras), pero si transforman químicamente los compuestos.

Combinación de procesos fisicoquímicos, biológicos y PAO

Los PAO presentan una buena relación de interacción con otros tratamientos, debido a la demanda económica por tratar efluentes con contaminantes recalcitrantes, se ha adoptado por desarrollar sistemas más eficientes para el tratamiento de estos efluentes industriales, teniendo como resultado una mayor degradación del contaminante (Tchobanoglous et al., 2014).

Diversos estudios han reportado que cuando se combinan los PAO/adsorción, PAO/proceso biológico y PAO/coagulación-floculación por nombrar algunos, estos presentan resultados favorables y de bajo costo (Sala et al., 2014; Hai et al., 2006). También se le conoce como tecnologías híbridas.

Estos métodos combinados se han aplicado en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas de la industria aceitunera, textil, papelera, con metales

pesados, lixiviados de vertederos, plaguicidas, entre otros, sin dejar de lado la industria aeronáutica la cual produce desechos con alta carga de compuestos orgánicos peligrosos (Koprivanac et al., 2006).

2.4. Residuos industriales

De acuerdo con la legislación, los residuos industriales se clasifican por su estado físico: sólidos, líquidos y gaseosos; otros lo clasifican según su procedencia, las cuales pueden ser industrial, agrícola, doméstica, comerciales, de limpieza y espacios públicos, etc. (La sombra de Arteaga, 2013).

Otra clasificación se deriva de los residuos que se generan a partir de procesos de producción, los cuales son clasificados en tres categorías:

- Inertes. Desechos de construcción y materiales similares.
- Los que se consideran parecidos a los residuos sólidos urbanos. Como desechos orgánicos, papel y cartón, plásticos, pigmentos textiles, entre otros.
- Peligrosos. Son todas aquellas sustancias que presenten daño a la salud o al ambiente, ya sea por presentar alguna característica CRIT.

Dentro del enfoque ambiental, la industria debe considerar que, durante los procesos previos a la producción, manejo, procesamiento y comercialización, se generan residuos que resultan en serios problemas asociados a su disposición final (Cury et al., 2017).

La sombra de Arteaga, Art. 42, 2013, establece que toda persona física o moral que genere residuos sólidos urbanos y de manejo especial, tienen la responsabilidad del residuo en todo su ciclo de vida, incluso durante su manejo, recolección, acopio, transporte, reciclado, tratamiento o disposición final, de conformidad con lo establecido en esta Ley y demás ordenamientos aplicables.

2.5. Residuos peligrosos

Los residuos peligrosos son todos aquellos que se encuentran en cualquier estado físico, por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, inflamables, tóxicas,

y biológico-infecciosas, por su forma de manejo pueden representar un riesgo para el equilibrio ecológico, el ambiente y la salud de la población en general (NOM-052-SEMARNAT, 2005).

El consejo nacional de investigación de los EE. UU asoció los efectos de los residuos peligrosos sobre la salud, relacionando el desarrollo de enfermedades por contacto directo o indirecto con zonas contaminadas, produciendo cáncer, malformaciones, tumores, etc., (Griffith et al., 1989). Diversos contaminantes son persistentes, permitiendo la migración a los acuíferos, lo que expone de manera general a la población y su entorno. Por todo ello es de suma importancia la investigación hacia nuevas alternativas de tratamientos, control y confinamiento de los residuos peligrosos (Griffith et al., 1989).

Los avances científicos y tecnológicos que incluyen la experiencia internacional han permitido clasificar a aquellas sustancias químicas las cuales por su capacidad de producir efectos adversos a la salud o al ambiente por su toxicidad aguda y crónica (NOM-052-SEMARNAT, 2005).

A continuación, se muestra en el Cuadro 2, los códigos de peligrosidad de los residuos (CPR), (NOM-052-SEMARNAT, 2005).

Cuadro 2 Códigos de peligrosidad de los residuos.

Características	Código de peligrosidad de los residuos
Corrosividad	C
Reactividad	R
Explosividad	E
Toxicidad	T
Ambiental	Te
Aguda	Th
Crónica	Tt
Inflamabilidad	I
Biológico - Infeccioso	B

2.6 Butil acetato

El butil acetato o acetato de butilo (Figura 1) forma parte de la familia química de los

ésteres y se obtiene de la esterificación de Fischer del ácido acético en alcohol butílico normal en presencia de un catalizador (ácido sulfúrico) se muestra en la Figura 2.

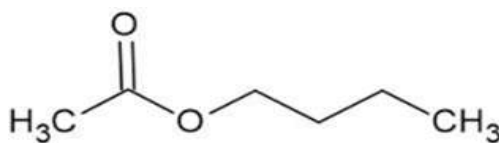


Figura 1 Estructura química del butil acetato

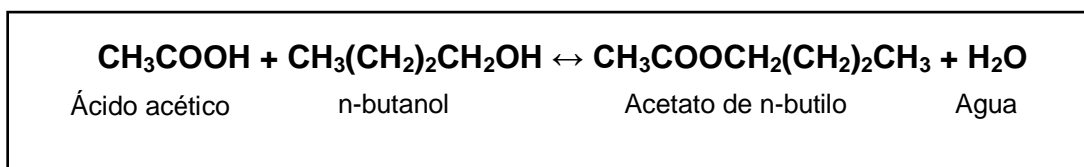


Figura 2 Esterificación de Fisher del ácido acético en alcohol butílico.

El butil acetato tiene cuatro isómeros o formas que tiene diferente posición de átomos, pero del mismo peso molecular, como son el acetato de isobutilo, acetato de sec-butilo, acetato de ter-butilo y acetato de n-butilo.

El butil acetato es un líquido incoloro, de olor afrutado, característico a manzana o plátano, altamente inflamable, soluble en solventes orgánicos (NIOSH, 2019). Algunas propiedades fisicoquímicas que presenta el butil acetato son las siguientes:

- Masa molar: 116.15 g/mol
- Densidad: 0.88 g/cm³
- Punto de fusión: -78 °C
- Punto de ebullición: 126 °C
- Solubilidad en agua: 0.68 g/100 mL (20 °C)
- Polaridad media.
- Umbral olfativo: 7-20 ppm.

2.6.1. Butil acetato en la industria

En la industria de cuidado personal, algunos productos contienen en su composición disolventes como acetonas, metil-acetona, etil-acetato, alcohol etílico o butil acetato, utilizados en la fabricación de fragancias, esmaltes y quitaesmaltes, lo cual determina el nivel de toxicidad de ligera a moderada en los quitaesmaltes (Linstrom, 2014).

En la industria química metalmecánica es utilizado para formar lacas a base de nitrocelulosa y los adelgazadores de las mismas, se aplica como solvente en la fabricación de cuero artificial, en la producción de madera plástica, aditivo en la gasolina, productos de celuloide, barnices, tintas, esmaltes, perfumería, elaboración de colorantes etc. Como disolvente es utilizado en resinas poliuretano y en pinturas para aplicaciones especiales (NIOSH, 2019). Por su amplio campo de aplicación lo encontramos en la industria alimentaria (saborizantes artificiales), farmacéutica (fabricación de penicilina-G), automotriz (vidrios de seguridad), etc.

El mercado global ha aumentado de manera significativa para el butil acetato, América del Norte y Europa son los principales productores y exportadores del compuesto, siendo China el mayor consumidor debido a la demanda de producción de pinturas y recubrimiento para autos (Gangadwala et al., 2004; Hanika et al., 2003; Wise Guy Reports 2020).

El butil acetato se produce en grado farmacéutico e industrial a nivel mundial como se muestra en el Cuadro 3 (Wise Guy Reports 2020).

Cuadro 3 Productores y consumidores de butil acetato.

País / continente	productores	consumidores
Estados Unidos	✓	✓
Canadá		✓
China	✓	✓
Japón	✓	✓
México		✓
América del Sur		✓
Asia		✓
Europa	✓	✓
África		✓

2.6.2. Toxicología

El butil acetato se considera peligroso para el ser humano, la inhalación de vapores causa irritación del tracto respiratorio superior, provocando somnolencia y mareos, la exposición a vapores en período prolongado puede causar la supresión del sistema nervioso central, en contacto con la piel puede causar irritación y dermatitis (GTM, 2016).

Es nocivo en caso de ingestión provocando dolor abdominal, náuseas y diarrea. Sin embargo, no se considera un producto cancerígeno ya que no se encuentra clasificado por la IARC (Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer) y NTP (Programa Nacional de Toxicología) de los Estados Unidos (CEAMSE, 1985; ATSDR, 2007).

Duffus (1993) establece las siguientes definiciones, la toxicidad aguda es relacionada a la dosis letal media (DL_{50}) conocida de una sustancia, la cual ha sido estudiada en animales, se ha determinado por medio de la ingesta y vía cutánea respecto al butil acetato.

La concentración letal media en el medio circundante (CL_{50}) es evaluada en una población de un animal en específico en un periodo determinado, donde muere el 50 % de la población a causa de la exposición al butil acetato por medio de inhalación (Díaz et al., 2012).

La toxicidad para la reproducción es referida a aquellas sustancias que pueden producir alteraciones en la capacidad de concebir hijos de hombres y mujeres, produciendo muerte fetal, daños durante el desarrollo del feto, anomalías congénitas y enfermedades durante la infancia (Khera et al., 1991).

La toxicidad ecológica se define como los daños que causan los agentes químicos o sustancias a los organismos vivos, evaluando así los riesgos tóxicos en el medio ambiente (Capó et al., 2002).

La concentración efectiva media (CE₅₀) evalúa la respuesta de un agente toxico cuando presenta el 50 % de su efecto máximo, después de un tiempo de exposición especificado (De Silva et al., 2010). La toxicidad aguda, para la reproducción y ecológica son datos proporcionados por quidelta.

Toxicidad aguda

Oral DL₅₀

DL₅₀ Oral - rata - 10.700 - 14.130 mg/kg

Inhalación CL₅₀

CL₅₀ Inhalación - rata - 4 h - > 21.0 mg/L

Cutáneo DL₅₀

DL₅₀ Cutáneo - conejo - 17.600 mg/kg

Toxicidad para la reproducción

Sin datos disponibles

Toxicidad ecológica

Peces CL₅₀ - *Lepomis macrochirus* - 100 mg/L - 96 h

Dafnias y otros invertebrados acuáticos: CE₅₀ – *Daphnia magna* (Pulga de mar grande) – 72.8 - 205.0 mg/L- 24 h

CE₅₀ - Dafnia- 44 mg/L - 48 h

Algas CE₅₀ - *Desmodesmus subspicatus* Alga - 674.7 mg/L - 72 h

2.7 Compuestos orgánicos volátiles (COV)

Los COV son compuestos que se evaporan fácilmente, cuando se mezclan con óxidos de nitrógeno reaccionan formando ozono. La toxicidad de los COV depende del compuesto que lo forma, ya que puede presentar efectos graves o ausencia de éstos, la exposición a largo plazo puede causar lesiones del hígado, los riñones y el sistema nervioso central (Anand et al., 2014). Algunos compuestos son muy tóxicos, como el benceno (Cuadro 4), óxido de estireno, percloroetileno y el tricloroetileno, considerados como cancerígenos, en el caso del formaldehído y el estireno estos

son disruptores endocrinos (Anand et al., 2014). Los COV se clasifican de acuerdo con su peligrosidad y a sus propiedades fisicoquímicas (TA-Luft et al., 2019) Cuadro 5. La importancia en este tipo de contaminantes es debido a que afecta de manera directa el ambiente y la salud de la población.

La Organización Mundial de la Salud (OMS), en el 2012 declaró que la contaminación del aire fue responsable de 3.7 millones de muertes en el planeta (OMS, 2014). Debido a la afectación que se ha venido incrementando en el sector salud, los estudios relacionados con el ambiente son cada vez más frecuentes, todo esto, con el fin de implementar nuevas estrategias para el control y disminución de los contaminantes.

SEMARNAT (2013) muestra que, durante el año 2008, los contaminantes emitidos a nivel nacional por fuentes antropogénicas fueron: el monóxido de carbono (CO; 33 millones de toneladas), los compuestos orgánicos volátiles (COV; 6.03 millones de toneladas), óxidos de nitrógeno (NO_x; 3.2 millones de toneladas) y el bióxido de azufre (SO₂; 2.2 millones de toneladas), como se muestra en la Figura 3.

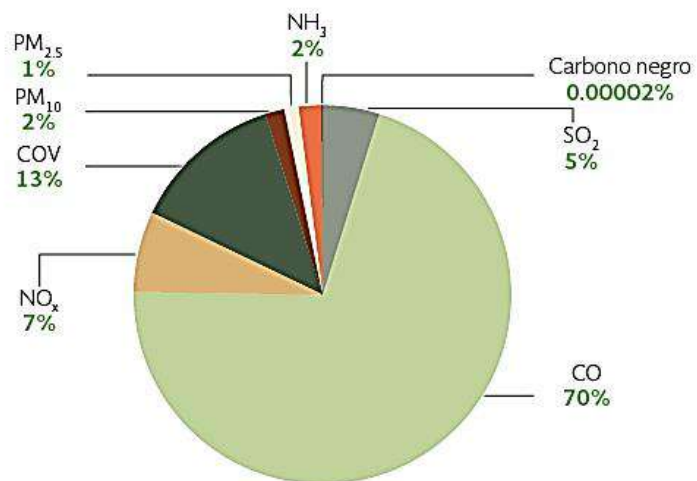


Figura 3 Emisiones nacionales de contaminantes de origen antropogénico.

Cuadro 4 Clasificación de los COV de acuerdo a su peligrosidad.

Peligrosidad	Compuestos
Extremadamente peligroso para la salud	Benceno, cloruro de vinilo y 1,2 dicloroetano
Compuestos de clase A (pueden causar daños significativos al medio ambiente)	Acetaldehído, anilina, bencil cloruro, carbono tetracloruro, CFC's, acrilato de etilo, halones, anhídrido maleico, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, triclorotolueno
Compuestos de clase B (con menor impacto en el medio ambiente)	Acetona, etanol

Cuadro 5 Clasificación de los COV de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas (TA-Luft, 2019).

Tipos según propiedades fisicoquímicas	Compuestos
Oxigenados	Alcoholes, esteres, cetonas
Hidrocarburos	Alifáticos, aromáticos
Halogenados	Clorados, fluorados

Algunos COV son destructores del ozono, como es el caso del tetracloruro de carbono, acelerando así su degradación. La característica lipófila y volatilidad pueden ser variables, lo que permite que, junto con un tamaño molecular más pequeño y la falta de carga, la inhalación sea la ruta principal de exposición, lo que hace que se absorba rápidamente en los pulmones, el tracto gastrointestinal y en la piel (Anand et al., 2014).

3. JUSTIFICACIÓN

El interés de efluentes con desechos orgánicos radica en minimizar un impacto negativo al ambiente y pueda ser empleado para su reúso. El vertimiento de residuos líquidos industriales sin tratar, provenientes de las diferentes industrias, origina la contaminación de cuerpos receptores como el agua o el suelo. Debido a la gran variedad de productos químicos utilizados en los procesos industriales, podemos encontrar altas concentraciones de la demanda biológica de oxígeno (DBO), de igual manera la demanda química de oxígeno (DQO) y compuestos tóxicos (Dey et al., 2004).

Algunas empresas recolectoras de residuos peligrosos no cuentan con un proceso de tratamiento para efluentes, en específico con butil acetato y por lo tanto confinan el residuo en su totalidad, la capacidad de almacenamiento de estas empresas está siendo saturada, produciendo un problema tanto económico como ambiental, sin

dejar de lado la empresa productora del residuo peligroso, ya que lo obtiene de su proceso de producción.

Debido a lo anterior, se propone en el presente trabajo, buscar alternativas de tratamiento, utilizando sistemas físico-químicos, biorreactor aerobio fijo acoplado a un proceso de oxidación avanzada, para minimizar la cantidad a disposición y confinamiento de los residuos peligrosos, de ésta y otras empresas que en su proceso de fabricación resulten efluentes con características similares a ésta, ya que son cantidades industriales de millones de metros cúbicos producidos al año de una sola empresa.

Con lo anterior se busca realizar aportes significativos a las empresas en cuestión, en cuanto a la gestión de sus efluentes como son los residuos peligrosos. Dichos aportes permitirán definir el tratamiento adecuado para la reducción significativa de efluentes con alto contenido de butil acetato y poder recuperar o reutilizar el agua tratada.

4. OBJETIVOS

4.1 General

Implementar tratamientos combinados para la remoción de butil acetato en efluentes residuales industriales.

4.2 Específicos

Determinar la remoción de butil acetato presente en agua residual mediante un tratamiento fisicoquímico.

Evaluar la degradación del butil acetato en el agua residual utilizando un proceso biológico.

Establecer un proceso de oxidación avanzada al agua tratada fisicoquímica y biológicamente para remoción de compuestos presentes.

5. HIPÓTESIS

La implementación de un tratamiento fisicoquímico, biológico y de oxidación avanzada para efluentes con butil acetato, permite la degradación del contaminante en un intervalo de 80-100%.

6. METODOLOGÍA

6.1 Obtención de muestra

La muestra de efluente con butil acetato fue provista de una empresa recolectora de residuos proveniente de una empresa de giro aeronáutico ubicada en el municipio de Colón, Qro. (carretera estatal Querétaro-Tequisquiapan km.23), las muestras fueron llevadas por la misma empresa a la Universidad autónoma de Querétaro, campus aeropuerto (edificio de laboratorios). La muestra contenida en tótem con capacidad de 1,000 L, la cual se mantuvo a la sombra durante 15 días.

La muestra del efluente con butil acetato fué enviada para análisis y caracterización CRIT (corrosivo, reactivo, inflamable y tóxico) mediante la NOM-052-SEMARNAT-2005 a un laboratorio certificado intertek+ABC Analytic.

6.2 Tratamiento fisicoquímico

Prueba de jarras

Se realizó la prueba de jarras para determinar la concentración efectiva de coagulante, así como de floculante para la muestra problema utilizando las soluciones, descritas en el Cuadro 6.

Cuadro 6 Soluciones concentradas definidas.

Reactivo químico	Concentración (mg/L)
Precipitador de metales CYQBAMET50	1 (p/v)
Coagulante CYQBAFLOCK 90/10	1 (p/v)
Floculante CYQBAFLOCK 70/24	1 (p/v)
Óxido de calcio CALMOSACORP	1 (p/v)
Ácido sulfúrico SIGMA ALDRICH	0.1 N

Las pruebas en jarras se realizaron siguiendo la metodología de Arboleda, (2000) modificando pH, concentración de precipitador de metales, coagulante y floculante, las cuales se realizaron mediante un agitador (Phipps & Bird, E.U.A.), para prueba de jarras de 6 plazas con seis vasos de precipitados de 1 L, tiempo de agitación 10 min a 150 rpm y 15 min de reposo, los procedimientos se describen a continuación:

1.- Se ajustó el pH de 3 a 9 con 45 mL de óxido de calcio al 20%, se agregó 5 mL

de precipitador de metales al 1 %, después se adicionó 2 mL de coagulante 90/10 al 10 %, se finalizó con la adición de 5 mL de floculante 70/24 al 1 %.

2.- Se ajustó el pH de 3 a 2 con 1.8 mL de H₂SO₄ al 98 %, se agregó 2 mL de precipitador de metales al 1 %, se realizó un segundo ajuste de pH a 7 con 45 mL de óxido de calcio al 20 %, después se adicionó 2.5 mL de coagulante 90/10 al 10 % y se finalizó con la adición de 1.3 mL de floculante 70/24 al 1 %.

3.- Se ajustó el pH de 3 a 6 con 30 mL de óxido de calcio al 20 %, se agregó 3 mL de precipitador de metales al 1 %, después se agregó 1.5 mL de coagulante 90/10 al 10 %, se finalizó con la adición de 2 mL de floculante 70/24 al 1 %.

4.- Se ajustó el pH de 3 a 8 con 40 mL de óxido de calcio al 20 %, se agregó 7 mL de precipitador de metales al 1 %, después se agregó 4 ml de coagulante 90/10 al 10 %, se finalizó con la adición de 7 mL de floculante 70/24 al 1 %.

5.- Se ajustó el pH de 3 a 1 con 2.8 mL de H₂SO₄ al 98 %, se agregó 3 mL de precipitador de metales al 1 %, se realizó un segundo ajuste de pH a 7 con 60 mL de óxido de calcio al 20 %, después se adicionó 2 mL de coagulante 90/10 al 10 %, finalizando con la adición de 8 mL de floculante 70/24 al 1 %.

La eficiencia del proceso fisicoquímico se evaluó mediante la prueba de sólidos totales.

6.3 Sólidos totales

Siguiendo la NMX-AA-034-SCFI-2001, en donde se vertieron 25 mL de cada muestra, los cuales se colocaron en cápsulas de porcelana, previamente taradas, se depositaron en un plato caliente en un rango de temperatura de 150-300 °C, durante 45 min para su total evaporación. Como lo muestra la Figura 4 a) y b), se dejó enfriar en un desecador por 2 horas, posteriormente se pesó en la balanza y los datos se reportan en el Cuadro 11. Las pruebas se realizaron por triplicado y se reportan como la media aritmética ± la desviación estándar.

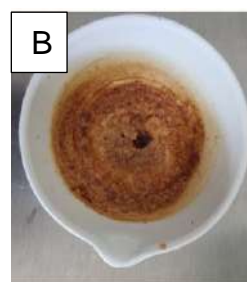
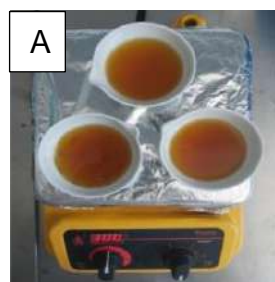


Figura 4 A) y B) Prueba de sólidos totales

6.4 Sistema de filtración

Se realizó una prueba experimental de filtrado, la cual se llevó a cabo mediante una columna de acrílico de 60 cm de alto y 10 cm de diámetro, empacada con carbón activado, arena y grava sílica 1-1.5 cm, empleando capas de 15 cm cada una de altura, como se muestra en la Figura 5.



Figura 5 Filtro de prueba experimental.



Figura 6 Muestra tratada antes (izquierda) y después (derecha) de la filtración.
6.5 PAO

Se utilizó un proceso avanzado de oxidación, debido a la formación de radicales $\text{OH}\cdot$ que permiten la modificación de la estructura química de los compuestos orgánicos recalcitrantes, lo que ayudó a convertir nuestro contaminante en uno más simple, de menor masa molecular y redujo su toxicidad (Gogate et al., 2004; Huseyin et al., 2006; Klamerth et al., 2009; Freire et al., 2000).

Se diseñó el PAO de acuerdo con la concentración de butil acetato proveniente de cada tratamiento, biológico y fisicoquímico, para un volumen a tratar de 80 L.

Después de planteado el diseño del PAO, el fluido se pasó a través del colector compuesto parabólico (Malato et al., 2002) mediante una bomba periférica 1 hp

MUNICH, (Figura 7).

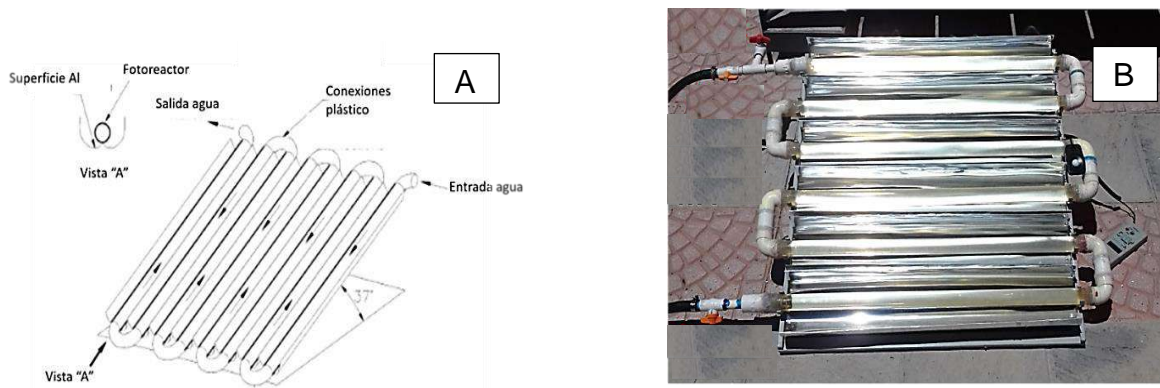


Figura 7 A) y B) Colector compuesto parabólico.

Se utilizó el diseño experimental factorial 2^4 , para esta metodología (Tsao y Wibowo, 2005), como se muestra en la Cuadro 7.

Se utilizó el programa estadístico Minitab 15, con el cual se obtuvo las combinaciones y el orden aleatorio de las pruebas realizadas. Para el desarrollo del PAO, se propuso llevar a cabo los experimentos mediante foto-Fenton (Babuponnusami y Muthukumar, 2014) los cuales se realizaron por triplicado, bajo condiciones de temperatura ambiente ($20 - 25\text{ }^\circ\text{C}$) para la remoción del butil acetato.

Cuadro 7 Diseño experimental factorial 2^4 .

	Tiempo (min)	Fe (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	Radiación UV
1	1	-1	1	-1
2	1	1	1	-1
3	1	-1	1	1
4	1	-1	-1	-1
5	-1	1	-1	-1
6	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1
8	-1	-1	-1	1
9	-1	1	1	1
10	-1	-1	-1	-1
11	1	1	-1	1
12	1	1	-1	-1
13	-1	-1	1	-1
14	-1	-1	1	1
15	1	-1	-1	1
16	1	1	1	1

6.6 Tratamiento biológico: Desarrollo del biorreactor

Se utilizaron 3 tanques de acrílico de 81, 99 y 100 L de capacidad, con las siguientes dimensiones (61cm x 43 cm x 30 cm) (60 cm x 55 cm x 30 cm) y (60 cm x 56 cm x 30 cm), los cuales se adaptaron como biorreactores. En la alimentación se colocó una rejilla de pretratamiento con malla del no. 100 con apertura de 0.149 mm, se colocaron dos válvulas después de la entrada de alimentación, tipo esfera con diámetro de 1.5 in, flujo 3.95 L/s, para regular el flujo de alimentación del afluente por la parte superior e inferior del biorreactor. Para regular el flujo de salida del efluente y la purga de biomasa se utilizaron dos válvulas de esfera como las descritas anteriormente. Los lodos se recircularon con una bomba de aireación MAXIMA® para 113.6 L, los cuales se conectaron a tres mangueras difusoras de goma porosa de 45 cm de longitud, tipo pecera para mantener una concentración de oxígeno disuelto de 3-4 mg/L dispuestos en el fondo del tanque (Burguete et al., 2016) como se observa en la Figura 8.

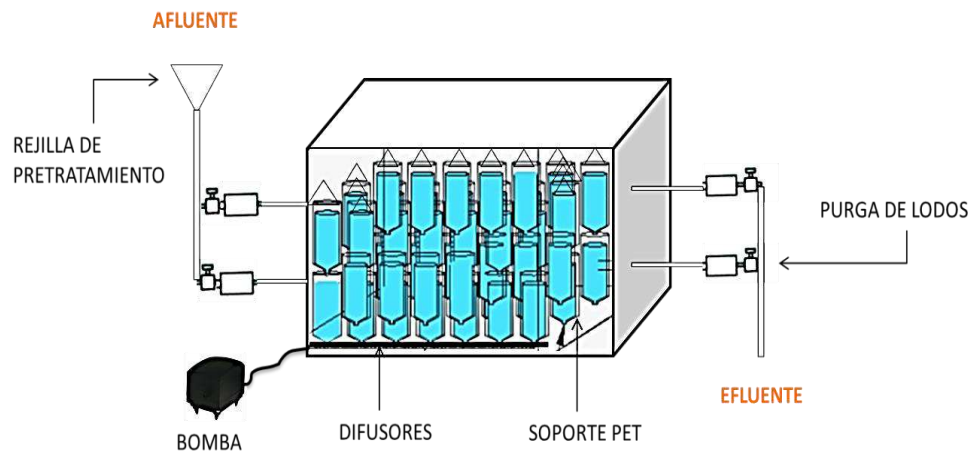


Figura 8 Diagrama de biorreactor aerobio de lecho fijo.

6.7 Medio de soporte

Se utilizaron 108 botellas de tereftalato de polietileno (PET) de diferentes capacidades (2, 1 y 0.5 L) con 270, 135 y 65 orificios respectivamente de 0.5 cm de diámetro y separación de 1.0 cm, para el medio de soporte. Se colocaron de manera concéntrica (se ensamblaron de menor a mayor capacidad) y se distribuyeron de forma organizada en el biorreactor para permitir el flujo del agua evitando así la obstrucción de esta, para aumentar la superficie de contacto y el desarrollo de la biopelícula.

6.8 Desarrollo del proceso biológico

Para la formación de la biomasa fija o biopelícula en el biorreactor, se utilizaron 6 L de inculo de lodos activados provenientes de la planta de tratamiento de la Universidad Autónoma de Querétaro, campus Aeropuerto. Los lodos fueron alimentados con agua residual de la misma planta de la institución recolectada de laboratorios y baños, por 24 h durante un período de 1 a 6 meses para el mantenimiento, adaptación y formación de la biopelícula en el soporte de PET.

Después de establecida la biopelícula y para poder garantizar la eficiencia del sistema en disminución de nutrientes, degradación de DBO/DQO y estabilización de pH, se procedió a realizar el análisis de calidad del efluente para verificar el

cumplimiento de las NOM-003-ECOL-1997, NOM-127-SSA1-1994, NOM-001-SEMARNAT-96, uso en servicio al público con contacto directo, como se muestra en las Figura 8 A), B) y C).

Cuadro 8 A) Parámetros calidad de agua en base a la NOM-127-SSA1-1994.

Parámetro	Metodología	Norma
Color	Platino cobalto	NMX-AA-045
Turbidez	Dispersión	NMX-AA-038
pH	Potencial eléctrico	NMX-AA-008
Coliformes totales	Número más probable	NMX-AA-042

Cuadro 8 B) Parámetros de calidad de agua en base a NOM-001-SEMARNAT-1996.

Parámetro	Metodología	Norma
Temperatura	Visual	NMX-AA-007-SCFI-2013
Sólidos sedimentables	Cono Imhoff	NMX-AA-004
Sólidos suspendidos totales	Gravimétrico	NMX-AA-034
Demanda química de oxígeno	Reflujo abierto	NMX-AA-030
Demanda bioquímica de oxígeno	Inoculación por diluciones	NMX-AA-028
Oxígeno disuelto	Electrométrico	NMX-AA-012-SCFI-2001

Cuadro 8 C) Parámetros de calidad de agua en base a NOM-003-SEMARNAT-1997.

Parámetro	Metodología	Norma
Coliformes fecales	Número más probable	NMX-AA-042
Huevos de helminto	Observación	NMX-AA-113-SCFI-1999
Grasas y aceites	Soxhlet	NMX-AA-005-SCFI-2000

6.9 Coeficientes biocinéticos

Para evaluar la eficiencia de cada biorreactor y la estabilización de la biomasa, se determinaron los coeficientes biocinéticos (Ecuación 1, Metcalf, 1995), los cuales indican el crecimiento de la biomasa, la tasa de utilización del sustrato, la relación alimento-microorganismos y el tiempo medio de retención celular.

Ecuación para calcular la constante de velocidad media (Ks)

$$\frac{\theta X}{S_0 - S} = \frac{K_s}{(k)(S)} + \frac{1}{k}$$

Ec. 1

Donde:

θ = tiempo de retención hidráulico (h)

X = concentración de sólidos suspendidos volátiles en el licor mixto (SSVML/L/h)

S_0 = concentración de DQO soluble en afluente (mg O₂ L)

S = concentración de DQO soluble en efluente (mg O₂ L)

k = tasa máxima de utilización de sustrato (h)

K_s = constante de velocidad media (mg/L)

Para obtener la relación alimento-microorganismos y el tiempo medio de retención celular se aplicará la Ecuación 2 (Nolasco et al., 2013).

Ecuación 2 para calcular rendimiento celular máximo (Y_{x/s}) y el coeficiente de decaimiento endógeno (k_d)

$$\frac{1}{\theta_c} = Y \frac{S_0 - S}{X\theta} - k_d$$

Ec. 2

Dónde:

Y = rendimiento celular máximo

k_d = coeficiente de decaimiento endógeno, h

Posteriormente se buscó la eliminación del contaminante de la muestra problema empleando los microorganismos adaptados al agua residual en el biorreactor en 6 meses.

6.10 Adaptación del proceso biológico aerobio (PBA) a la muestra problema con butil acetato

Esta nueva etapa de adaptación se realizó adicionando la muestra de butil acetato a cada biorreactor. En tres concentraciones (10, 20 y 30 % v/v) diluida en agua residual durante cuatro meses. Se tomaron muestras al inicio y término del

tratamiento para la cuantificación de butil acetato.

Después de realizada la parte experimental con los volúmenes extraídos de 5, 10, 15 y 20 L para el acondicionamiento al contaminante, la muestra problema con butil acetato y finalizada esta sección, se procedió al cálculo de los tiempos de retención para cada concentración empleada, con el fin de garantizar que los litros extraídos en cada biorreactor cumplieran con la norma establecida, como se muestra en el Cuadro 9.

Cuadro 9 Tiempo de retención hidráulica.

Concentración de butil acetato (% v/v)	Volumen tratado (L)	Volumen extraído de efluente tratado (L)	Tiempo de retención hidráulica (h)
10	80	5	16
		10	8
		15	5.33
		20	4
20	75	5	15
		10	7.5
		15	5
		20	3.75
30	64	5	12.8
		10	6.4
		15	4.26
		20	3.2

6.11 Sistema de filtración

En esta etapa, el sistema de filtración se realizó mediante las mismas condiciones que se emplearon en el apartado 6.4.

6.12 PAO

En esta sección se siguieron los mismos pasos para el desarrollo del PAO en el apartado 6.5 antes mencionado.

6.13 Cuantificación de butil acetato

El análisis de cada muestra procesada en el tratamiento biológico y fisicoquímico se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS), técnica analítica que permite analizar y cuantificar compuestos trazas en mezclas complejas de sustancias volátiles y semivolátiles con un alto grado de efectividad (Snow et al.,2002).

La cuantificación de butil acetato en las muestras del agua tratada se realizó analizando los compuestos volátiles en el espacio de cabeza mediante un cromatógrafo de gases Agilent serie 6850 y un detector selectivo de masas Agilent serie 5973 bajo las siguientes condiciones del equipo: temperatura del puerto de inyección: 200 °C, tiempo de inyección: 1.0 min, temperatura de la línea de transferencia: 105 °C.

Columna utilizada:

Programación de temperatura de la columna:

40-60 a 24 °C / min

60-80 a 3 °C / min

80-280 a 25 °C / min

La muestra se colocó en un baño de arena a 130 °C durante 5 min, transcurrido el tiempo se procedió a tomar la fase gaseosa para la inyección manual, utilizando un volumen de inyección de 1 mL.

6.14 Planteamiento del proceso biológico y fisicoquímico

Desarrollo del biorreactor, tratamiento fisicoquímico, tratamiento biológico aerobio de lecho fijo, filtración para finalmente someterlo a un proceso avanzado de oxidación, como se muestra en la Figura 9.

Muestra problema

Coeficiente biocinético
Cromatografía de gases acoplado
a espectrometría de masas

Figura 9 Diagrama de la propuesta de tratamientos para la muestra problema.

7. RESULTADOS

7.1 Caracterización del efluente con butil acetato

La caracterización CRIT arrojó los siguientes resultados: presentó la característica de corrosividad, reactividad, inflamabilidad y toxicidad al ambiente.

Una vez que la muestra fue tratada fisicoquímicamente, nuevamente se caracterizó mediante la norma antes mencionada, complementando los análisis e identificación de metales pesados, compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, todos los resultados detectados se confirmaron por cromatografía de gases con columna acoplado a espectrometría de masas, como se muestra en el Cuadro 10, donde podemos observar que el cromo presentó el valor más alto de 1.9002 mg/L comparado con bario donde se obtuvo una concentración de 0.0630 mg/L, seguido de mercurio con 0.0210 mg/L y cadmio con un valor de 0.0036 mg/L, los cuales se encuentran dentro de los límites máximos permisibles por la NOM-052-SEMARNAT-2005, mostrados en la Figura 10 y 11 en donde se aprecia la detección de los compuestos volátiles y semivolátiles en la muestra.

Cuadro 10 Detección de metales en la muestra tratada fisicoquímicamente.

Parámetro	Método	Concentración (mg/L PECT)	LMP mg/L PECT
Bario	US EPA 6010C-2007	0.0630	100
Cadmio	US EPA 6010C-2007	0.0036	1.0
Cromo	US EPA 6010C-2007	1.9002	5.0
Mercurio	US EPA 7470A-1994	0.0210	0.2

LMP Límite máximo permisible

PECT Lixiviado a partir del cual se determina los constituyentes tóxicos del residuo y su concentración.

Detección de compuestos orgánicos volátiles

De acuerdo con el cromatograma de la muestra problema sin tratar presentó los siguientes compuestos: butil éster, 1-4 dioxano, 1-butanol, nitrógeno, 2 buteno y agua, mientras que en la muestra tratada fisicoquímicamente se observa la identificación de siete compuestos orgánicos: (1) bromoclorometano, (2) cloroformo,

(3) 1-2 dicloroetano, (4) 1-4 difluorobenceno, (5) tolueno, (6) clorobenceno y (7) 4-bromofluorobenceno, como se muestra en la Figura 10.

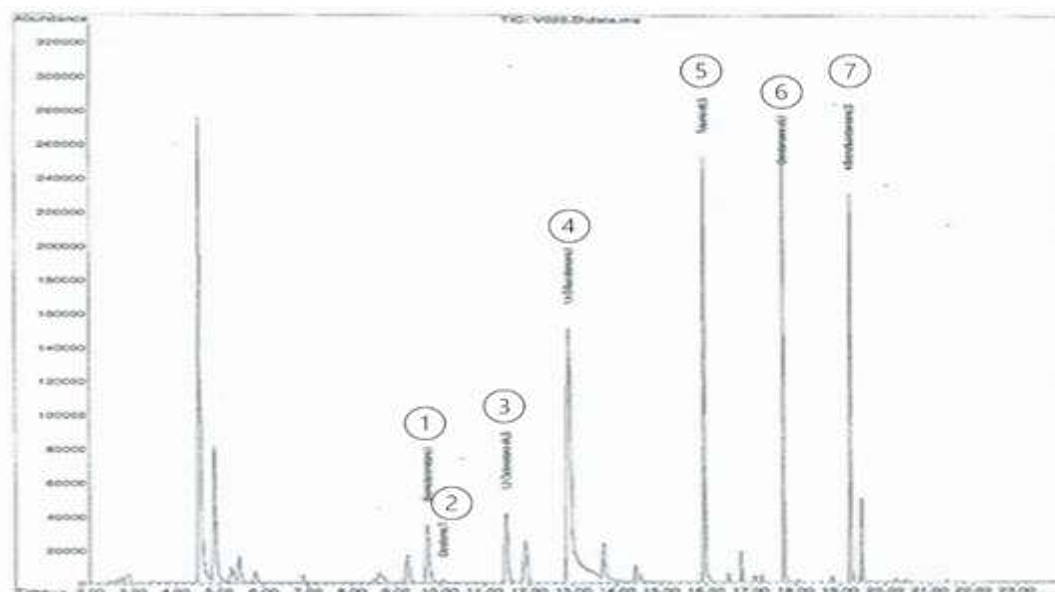


Figura 10 Cromatograma de compuestos orgánicos volátiles mayoritarios presentes después del tratamiento fisicoquímico: (1) bromoclorometano, (2) cloroformo, (3) 1-2 dicloroetano, (4) 1-4 difluorobenceno, (5) tolueno, (6) clorobenceno y (7) 4-bromofluorobenceno, en el eje “x” se encuentra la abundancia relativa y en el eje “y” el tiempo de retención.

Detección de compuestos orgánicos semivolátiles

La identificación de los compuestos mayoritarios en la muestra en un tiempo de retención de 3 a 14 min, dio un total de doce compuestos detectados indicado con número, siendo los siguientes: 2- fluorofenol (1), fenol (2), 1,4- diclorobenceno (3), nitrobenzono (4), naftaleno (5), 2-fluorobifenil (6), acenafteno (7), 2,4,6 tribromofenol (8), fenantreno (9), terfenil (10), criseno (11) y perileno, (12) los cuales se muestran en la Figura 11.

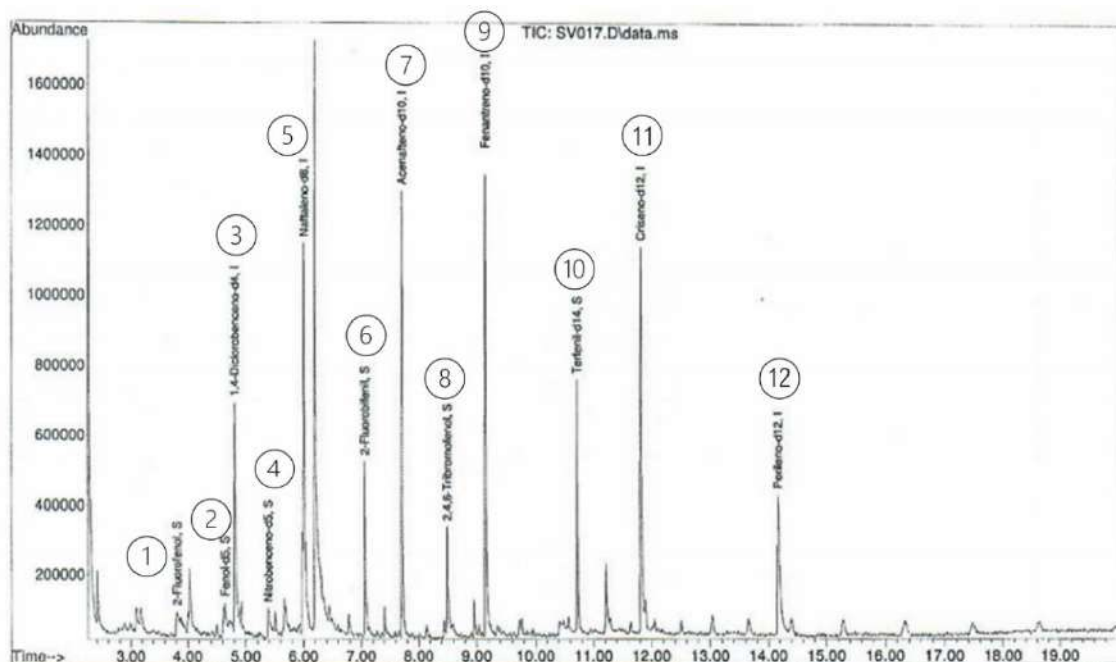


Figura 11 Cromatograma de compuestos orgánicos semivolátiles de la muestra tratada del proceso fisicoquímico, en donde se puede observar que el pico base se encuentra en el compuesto fenantreno (9) con mayor abundancia, seguido del acenafteeno (7).

7.2 Tratamiento fisicoquímico

La muestra almacenada se dejó sedimentar por un tiempo de 24 h y se observó la separación de dos fases, por lo cual, en el laboratorio se aplicó el proceso de sedimentación y se seleccionó la parte inferior para el análisis, como se observa en la Figura 12.

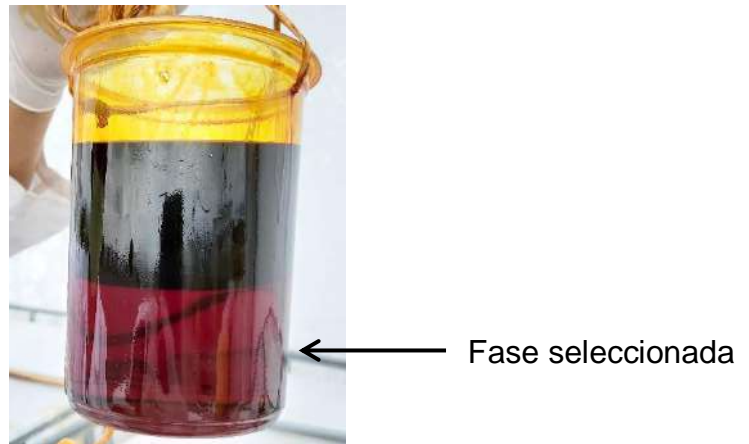


Figura 12 Separación de fases de la muestra con butil acetato después de sedimentada por 24 h en el laboratorio.

Después de prueba de jarras, siguiendo la metodología 6.2, se obtuvo el resultado que se observa en la Figura 13, en donde se logró obtener la precipitación de sólidos totales en una cantidad promedio de 0.88 g, como se muestra en el Cuadro 11.



Figura 13 Sedimentación de sólidos siguiendo la metodología de prueba de jarras de la corrida dos.

Cuadro 11 Resultado de la prueba de sólidos.

Numero de prueba	Peso promedio inicial (g)	Peso promedio final (g)	Peso promedio sólidos (g)
1	47.53±0.2440	46.71±0.2230	0.82±0.11
2	49.75±0.2590	48.87±0.2520	0.88±0.16
3	48.87±0.2510	48.20±0.2442	0.67±0.18
4	49.62±0.2540	49.00±0.2572	0.62±0.17
5	48.63±0.2500	47.84±0.2450	0.79±0.15

Después de haber realizado la prueba de jarras, esta se reprodujo a un volumen de 80 L, como se muestra en la Figura 14.



Figura 14 Prueba de jarras corrida 2.

Realizado el paso anterior, la muestra se sometió al proceso de filtración, con la metodología 6.4, finalizado dicho proceso se procedió con el análisis de la muestra, dando como resultado la disminución de todos los parámetros mencionados en el Cuadro 12, en un rango de reducción de parámetros entre 53.8 a 97 %. Así por ejemplo para conductividad eléctrica se redujo hasta un 99.5 %, para sólidos suspendidos totales mostro una reducción de 74 %, para el color la reducción fue de 93 %, para la turbidez fue del 55 % y para la DQO fue del 73 %, así mismo se neutralizo el pH respectivamente.

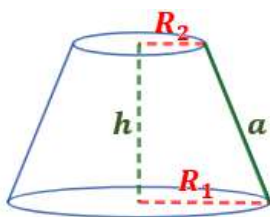
Cuadro 12 Determinación de los parámetros fisicoquímicos de la muestra tratada obtenido después del tratamiento fisicoquímico.

Parámetro	Unidad	Resultado inicial sin tratar	Resultado ácido Prueba de sólidos	Resultado final tratado
Conductividad eléctrica	μS	1,392,500	--	7,298
Sólidos suspendidos totales	mg/L	139,000	0.8826	36,000
Color	UPt-Co	1,507,000	--	100,000
Turbidez	NTU	7,560	--	3,400
DQO	mg/L	35,720	--	9,590
pH	N/A	3.2	2	7

7.3 Tratamiento biológico: Desarrollo del biorreactor

7.3.1 Obtención del área superficial del soporte

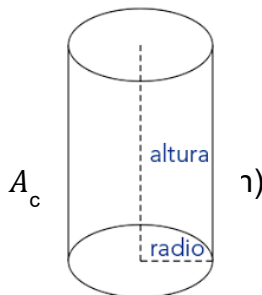
Una vez que se realizó el desarrollo del biorreactor 1, 2 y 3, con las condiciones antes mencionadas en el apartado 7 y 7.1, se procedió a calcular el área de contacto del soporte PET dentro del biorreactor, empleando las ecuaciones siguientes para cono truncado (3) y cilindro (4):



Área botella exterior (2L) Be A = 409.85 cm²
 Área botella media (1L) Bm A = 190.56 cm²
 Área botella interior (0.5L) Bi A = 102.9 cm²
 Área total exterior = 703.31 cm² = 0.070331 m²
 Área total exterior e interior = 0.140662 m²

$$A = \pi(R_1^2 + R_2^2 + a(R_1 + R_2))$$

Ec.3



Área botella exterior (2L) Be A=1036.7 cm²
 Área botella media (1L) Bm A=791.68 cm²
 Área botella interior (0.5L) Bi A=490.08 cm²
 Área total exterior = 2,318.46 cm² = .2318 m²
 Área total exterior e interior = 0.4636 m²

Ec.4

El área de contacto del cono truncado (0.140662 m²) presentó aproximadamente tres veces menos área superficial que el área de contacto del cilíndrico (0.4636 m²), la suma de estas dio como resultado 0.604262 m² y el área total de contacto calculada

del sistema para cada biorreactor fue de 10.272454 m².

7.3.2 Biorreactor

Se logró el establecimiento de la biopelícula en el soporte PET después 300 días en los diferentes biorreactores, como se muestra en la Figura 15.

En la Figura 15 A se observa el biorreactor con el soporte PET el cual se distribuyó de manera organizada dentro del mismo, en el panel B se observa la inoculación con el lodo activado y agua residual para el desarrollo de la biopelícula, en el panel C se observa el resultado del tratamiento del agua residual cumpliendo los parámetros establecidos de la NOM-003 ECOL-1997.

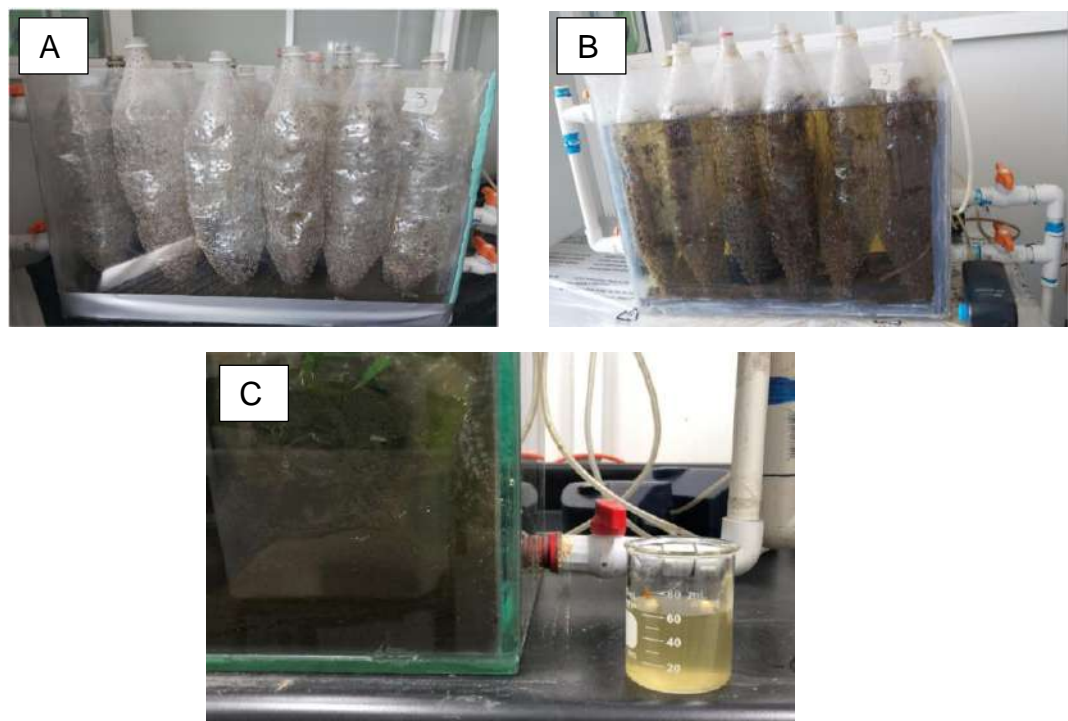


Figura 15. A) Ensamblaje del biorreactor con soporte PET, B) formación de la biopelícula al soporte y C) muestra tratada en el biorreactor.

La caracterización del agua residual domestica usada para el desarrollo del

biorreactor de acuerdo a la NOM-001 SEMARNAT 1996, la caracterización se muestra en el Cuadro 13, donde se obtuvieron parámetros fuera del límite máximo permisible solamente para solidos sedimentables, solidos suspendidos totales, demanda bioquímica de oxígeno, nitrógeno y fosforo total.

Cuadro 13 Caracterización del agua residual doméstica.

Parámetro	Unidad	Valor obtenido	Límite máximo permisible
Temperatura	°C	25.5	40
Grasas y Aceites	mg/L	25	25
Materia Flotante	mg/L	Ausente	Ausente
Solidos Sedimentables	mg/L	3	2
Solidos Suspendidos Totales	mg/L	500	60
Demanda Bioquímica de Oxígeno	mg/L	600	60
Nitrógeno Total	mg/L	50	25
Fósforo Total	mg/L	20	10
Arsénico	mg/L	N.D.	0.2
Cadmio	mg/L	N.D.	0.2
Cianuro	mg/L	N.D.	2.0
Cobre	mg/L	N.D.	6.0
Cromo	mg/L	N.D.	1.00
Mercurio	mg/L	N.D.	0.01
Níquel	mg/L	N.D.	4.0
Plomo	mg/L	N.D.	0.4
Zinc	mg/L	N.D.	20

N.D. NO DETECTABLE

7.4 Constantes biocinéticas

En el tratamiento biológico aerobio, el agua residual y sus componentes son fuente nutritiva para el desarrollo de microorganismos y como parte de su metabolismo tienen la capacidad de degradar moléculas orgánicas con el butil acetato.

La biomasa de los microorganismos se puede determinar mediante el volumen, extensión lineal de filamentos, conteo de células y masa. En la determinación de

sólidos suspendidos volátiles y demanda bioquímica de oxígeno (DBO) los microorganismos se encuentran en un crecimiento balanceado en donde inicialmente se adaptan al medio en el que se encuentran, después de duplicarse y aumentar la población llegando a un máximo, en este punto la concentración de las células empieza a disminuir debido al sustrato limitante (S), en este caso el butil acetato, por lo cual agotándose éste, el crecimiento de la población se detuvo, a continuación se muestra el cálculo matemático de las constantes en el sistema, los cuales se determinaron en diferentes días de tratamiento para cada biorreactor, como se muestra en los Cuadros 14 A, B y C.

Cuadro 14 A) Cinética de reacción a 300 días en el biorreactor 1.

Parámetro	60 días	120 días	180 días	240 días	300 días
	Promedio	Promedio	Promedio	Promedio	Promedio
Color (UPt-Co)	80.30± 0.58	73.36± 0.56	76.90± 0.66	71.67±0.61	77.54± 0.63
Turbidez (NTU)	92.38± 0.53	82.00± 0.71	91.80±0.52	89.72± 0.55	83.46± 0.49
SDT (ppm)	9.90± 0.57	10.54± 0.65	10.92±0.76	10.88± 0.78	9.00± 0.64
DQO (mg/L)	93.42±0.51	92.16± 0.35	88.16± 0.46	87.52± 0.62	91.06± 0.69

Cuadro 14 B) Cinética de reacción a 300 días en el biorreactor 2.

Parámetro	60 días	120 días	180 días	240 días	300 días
	Promedio	Promedio	Promedio	Promedio	Promedio
Color (Pt-Co)	61.64± 0.62	73.02± 0.68	76.90± 0.64	70.68± 0.72	80.92± 0.73
Turbidez NTU)	89.16± 0.65	81.04± 0.69	91.8± 0.67	85.22± 0.61	76.98± 0.68
SDT (ppm)	88.38± 0.72	10.36± 0.75	10.92± 0.69	11.24± 0.72	9.98± 0.76
DQO (mg/L)	89.04± 0.65	91.4± 0.67	88.16± 0.75	77.60± 0.45	89.88± 0.74

Cuadro 14 C) Cinética de reacción a 300 días en el biorreactor 3.

Parámetro	60 días	120 días	180 días	240 días	300 días
	Promedio	Promedio	Promedio	Promedio	Promedio
Color (Pt-Co)	81.24± 0.68	73.02± 0.98	79.60± 0.59	78.00± 0.76	84.16± 0.69
Turbidez (NTU)	90.50± 0.69	81.04± 0.78	85.14± 0.79	89.92± 0.87	85.54± 0.76
SDT (ppm)	9.46± 0.76	10.36± 0.78	11.86± 0.86	11.86± 0.89	8.90± 0.69
DQO (mg/L)	91.46± 0.56	91.40± 0.67	91.04± 0.76	89.20± 0.65	93.06± 0.68

En el Cuadro 15, se muestran los valores de la Demanda Química de Oxígeno (S) y Sólidos Suspendidos Volátiles (X) las cuales son asociadas al cálculo de los

coeficientes biocinéticos. La obtención de estas variables se determinó para cada biorreactor.

Cuadro 15 Obtención de los valores S y X en los biorreactores 1, 2 y 3.

Ciclo	S₀			S			θ = θ_c	X		
	DQO (g/L)			DQO (g/L)			h	g SSV/L		
	B1	B2	B3	B1	B2	B3		B1	B2	B3
1	0.748	0.798	0.770	-	-	-	0	5.00	5.57	5.29
2	--			0.204	0.293	0.248	1	4.86	4.48	4.67
3	--			0.141	0.164	0.152	2	4.53	4.33	4.44
4	--			0.083	0.094	0.081	4	3.5	3.99	3.85
5	--			0.074	0.087	0.080	8	2.30	2.50	2.20

Para la obtención de la tasa máxima de utilización de sustrato (k) y la constante de velocidad media (K_s) primero se graficó los datos obtenidos en el Cuadro 16, para el biorreactor 1.

Cuadro 16 Variables asociadas al cálculo de k y K_s biorreactor 1.

Xθ g SSV/h*L	1 / S (h) ⁻¹	Xθ / (S ₀ - S) h ⁻¹
4.867	4.902	8.947
9.067	7.092	14.937
14.000	12.048	21.053
18.433	13.514	27.344

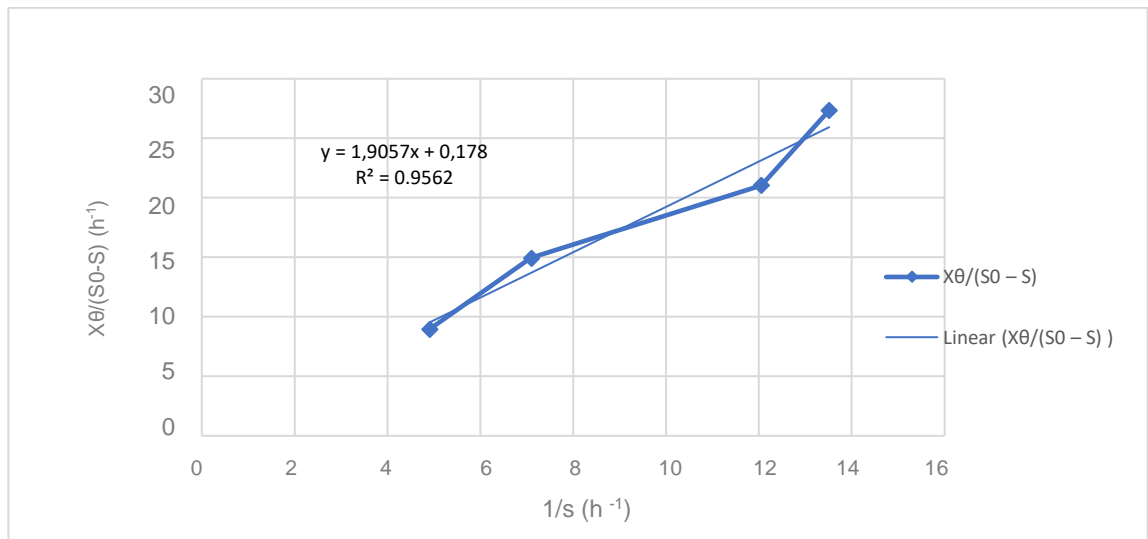


Figura 16 Biorreactor 1: gráfico para la obtención la tasa máxima de crecimiento (k) y velocidad media de crecimiento (K_s).

La Figura 16 es el gráfico de $X\theta / (S_0 - S)$ de acuerdo a $1/S$. En este gráfico la ordenada al origen es $1/k$, y la pendiente es igual a K_s/k . Obteniendo así k y K_s fueron 5.61 h^{-1} y 10.69 g/L respectivamente.

Las variables $1/\theta_c$ y $(S_0 - S) / X\theta$ se obtuvieron en base a los datos mostrados en el Cuadro 17. El gráfico de estos resultados para obtener el rendimiento celular máximo (Y) y el coeficiente de decaimiento endógeno (k_d) se muestra en Figura 17.

Cuadro 17 Variables asociadas al cálculo de Y y k_d .

$1/\theta_c$ h^{-1}	$(S_0 - S) / X\theta$ h^{-1}
1	0.112
0.5	0.067
0.25	0.048
0.125	0.037

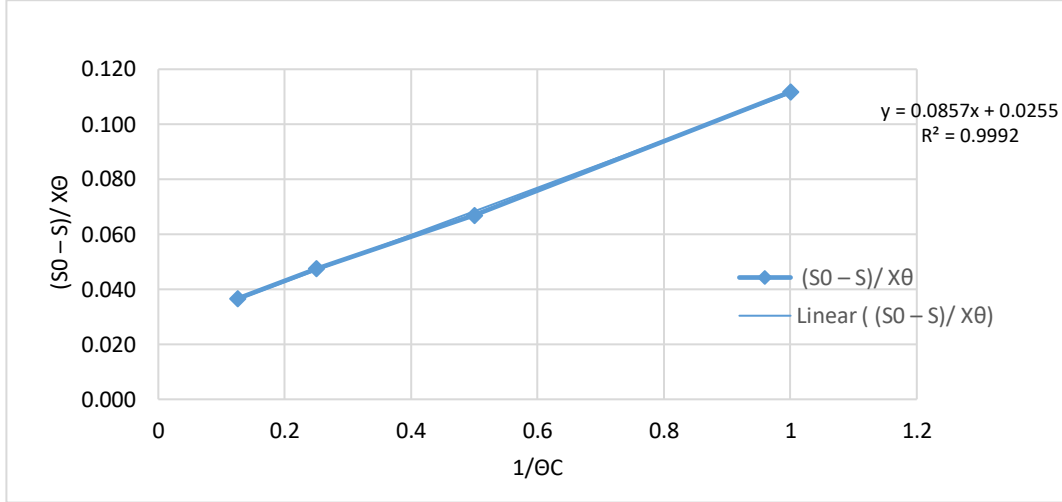


Figura 17 Rendimiento celular máximo ($Y_{x/s}$) y el coeficiente de decaimiento endógeno (k_d).

Una vez que se graficó $1/\theta_c$ respecto a $(S_0 - S) / X\theta$, se obtuvo la ordenada al origen k_d y la pendiente es Y . En consecuencia, los valores de $Y_{x/s}$ y k_d que se obtuvieron fueron 0.085 y 0.025 h^{-1} respectivamente.

Para la obtención de la tasa máxima de utilización de sustrato (k) y la constante de velocidad media (K_s) para el biorreactor 2, primero se graficaron los datos obtenidos en el Cuadro 18.

Cuadro 18 Variables asociadas al cálculo de k y K_s biorreactor 2.

$X\theta$ g SSV/h*L	$1/S$ (h) ⁻¹	$X\theta / (S_0 - S)$ h ⁻¹
4.48	3.4129	8.871
8.66	6.097	13.659
15.96	10.638	22.67
23.2	11.494	28.129

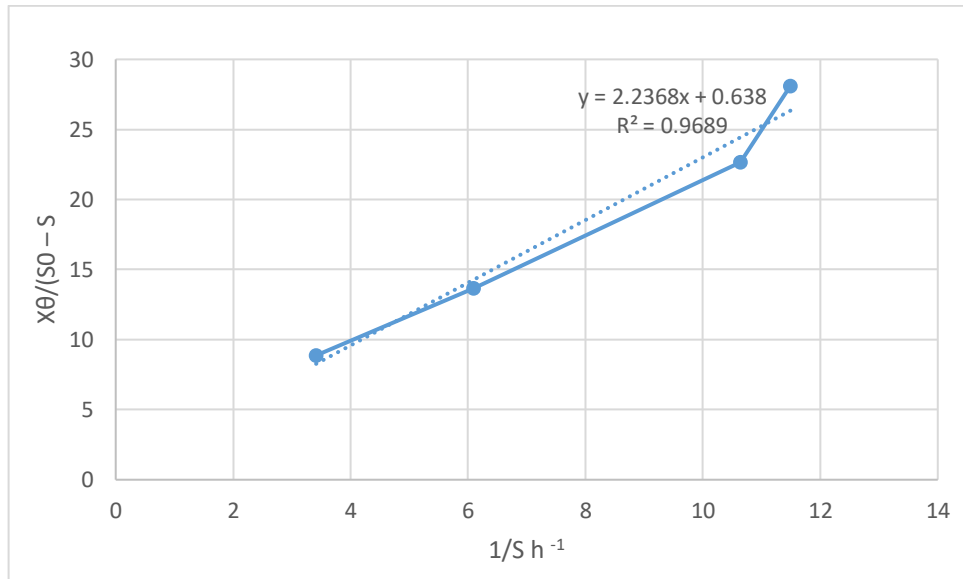


Figura 18 Biorreactor 2: tasa máxima de crecimiento (k) y Velocidad media de crecimiento (K_s).

En la Figura 18 se muestra el gráfico de $X\theta / (S_0 - S)$ de acuerdo con $1/S$. En este gráfico la ordenada al origen es $1/k$, y la pendiente es igual a K_s/k . Obteniendo así k y K_s fueron 1.56 h^{-1} y 1.427 g/L respectivamente.

Las variables $1/\theta_c$ y $(S_0 - S) / X\theta$ se obtuvieron en base a los datos mostrados en el Cuadro 19. El gráfico de estos resultados para obtener el rendimiento celular máximo (Y) y el coeficiente de decaimiento endógeno (k_d) se muestra en Figura 19.

Cuadro 19 Variables asociadas al cálculo de Y y k_d .

$1/\theta_c$ h^{-1}	$(S_0 - S) / X\theta$ h^{-1}
1	0.112
0.5	0.073
0.25	0.044
0.125	0.035

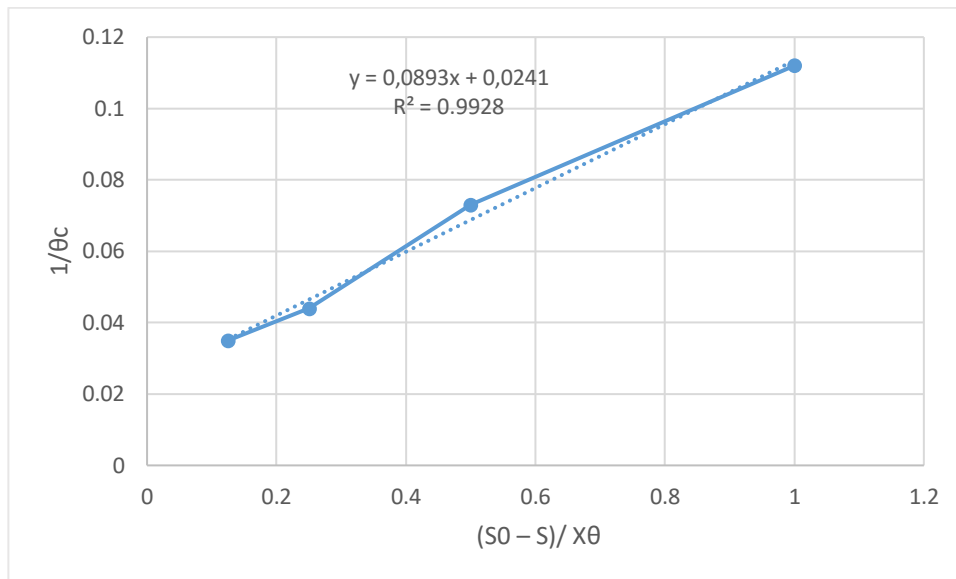


Figura 19 Rendimiento celular máximo (Y) y el coeficiente de decaimiento endógeno (k_d).

Una vez que se graficó $1/\theta_c$ respecto a $(S_0 - S) / X\theta$, se obtuvo la ordenada al origen k_d y la pendiente es Y . En consecuencia, los valores de Y y k_d que se obtuvieron fueron 0.0893 y 0.0241 h^{-1} respectivamente.

Para la obtención de la tasa máxima de utilización de sustrato (k) y la constante de velocidad media (K_s) para el biorreactor 3, primero se graficaron los datos obtenidos en el Cuadro 20.

Cuadro 20 Variables asociadas al cálculo de k y K_s biorreactor 3.

$X\theta$ g SSV/h*L	$1/S$ (h) ⁻¹	$X\theta/(S_0 - S)$ h ⁻¹
4.67	4.03	8.946
8.88	6.579	14.369
15.40	11.30	22.597
17.6	12.422	25.525

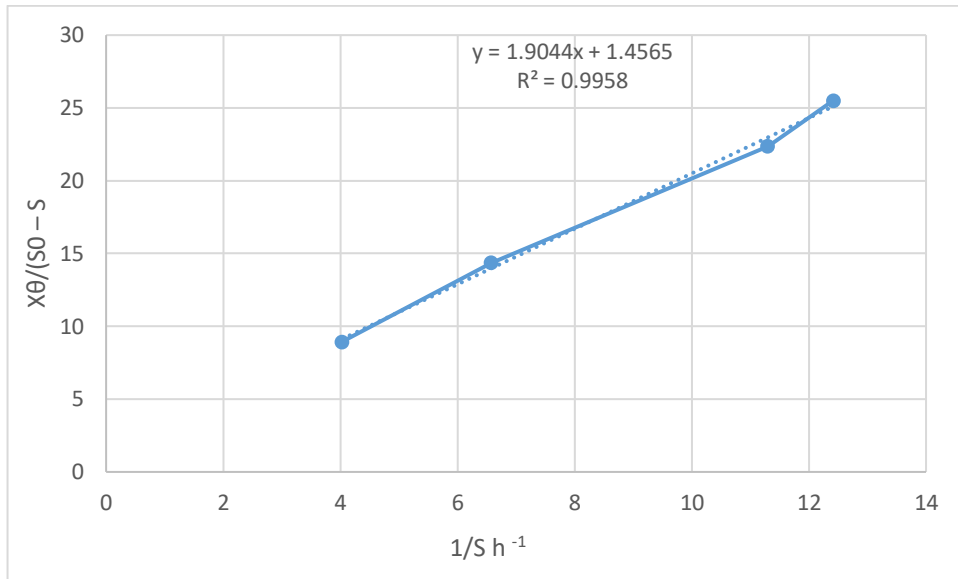


Figura 20 Biorreactor 3: tasa máxima de crecimiento (k) y Velocidad media de crecimiento (K_s).

La Figura 20 es el gráfico de $X\theta / (S_0 - S)$ de acuerdo a $1/S$. En este gráfico la ordenada al origen es $1/k$, y la pendiente es igual a K_s/k . Obteniendo así k y K_s fueron 0.68651 h^{-1} y 1.307 g/L respectivamente.

Las variables $1/\theta_c$ y $(S_0 - S) / X\theta$ se obtuvieron en base a los datos mostrados en el Cuadro 21. El gráfico de estos resultados para obtener el rendimiento celular máximo (Y) y el coeficiente de decaimiento endógeno (k_d) se muestra en Figura 21.

Cuadro 21 Variables asociadas al cálculo de $Y_{x/s}$ y k_d .

$1/\theta_c$ h^{-1}	$(S_0 - S) / X\theta$ h^{-1}
1	0.111
0.5	0.069
0.25	0.044
0.125	0.039

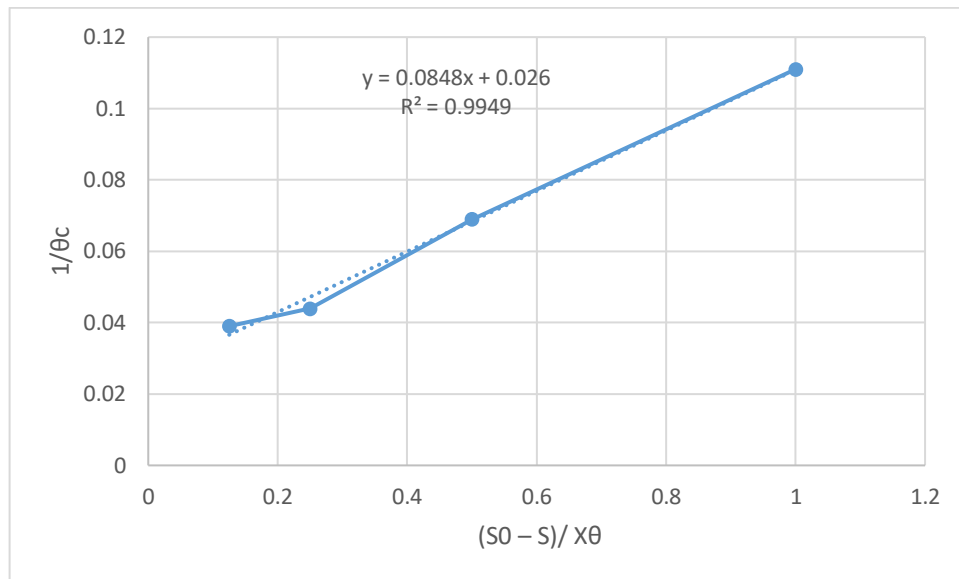


Figura 21 Rendimiento celular máximo (Y) y el coeficiente de decaimiento endógeno (k_d).

Una vez que se graficó $1/\theta_c$ respecto a $(S_0 - S) / X\theta$, se obtuvo la ordenada al origen k_d y la pendiente es Yx/s . En consecuencia, los valores de Y y k_d que se obtuvieron fueron 0.0848 y 0.026 h^{-1} respectivamente.

Finalizada la adaptación y desarrollo de la biopelícula, después de comprobar los coeficientes biocinéticos se procedió al análisis de parámetros establecidos en la NOM-003-ECOL-1997 para comprobar el cumplimiento de estos, como se muestra en el Cuadro 22 para los tres biorreactores, cumpliendo a las 4 h del tiempo de tratamiento.

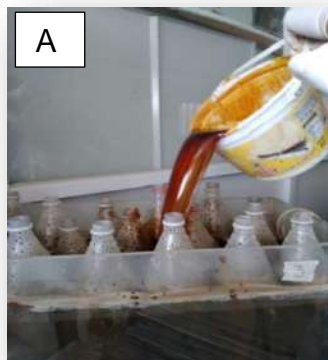
Cuadro 22 Reporte de parámetros establecidos NOM-003-ECOL-1997.

Determinación	Agua residual	Agua tratada												*MP	Unidad
		2 h			4 h			6 h			24 h				
Demanda química de oxígeno	795	169.5	189.6	148.9	74	84	72	18	29	19	17	19	17	N.E.	mg/L
Demanda bioquímica de oxígeno	594	102.3	120.8	136.8	15.9	17.8	15.4	14.6	15.4	14.6	13.2	14.3	12.4	20	mg/L
Sólidos suspendidos totales	504	26	30	29	20	20	20	12	15	13	10	12	11	20	mg/L
Grasas y aceites	27	<1.0												15	mg/L
Coliformes fecales	≥240000 0	<3												240	NMP/100 mL
Huevos de Helminto	<1	ausente												≤1	Organismo /L

*Máximo permisible

7.5 Adaptación del proceso biológico aerobio (PBA) al butil acetato

Se inició el proceso de adaptación de los microorganismos con la mezcla de agua residual con butil acetato, como se muestra en la Figura 22 A para cada biorreactor.



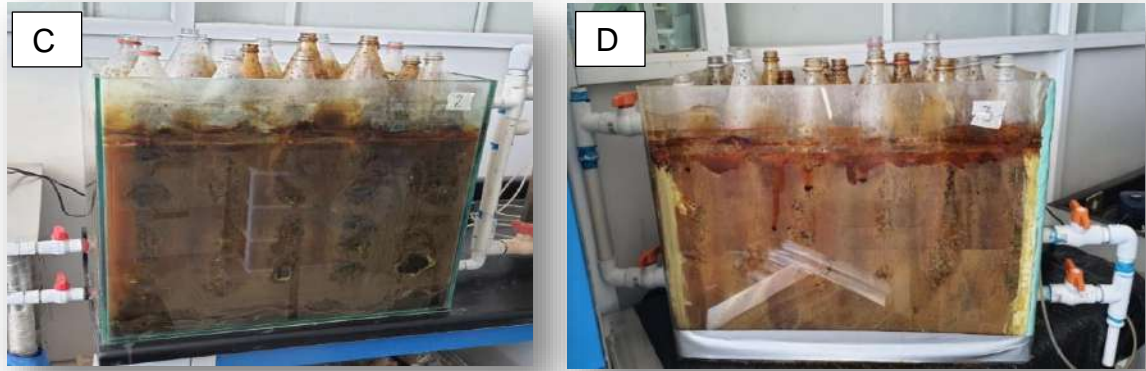


Figura 22 A) Inicio de remoción de butil acetato en biorreactor, B) biorreactor 1, C) biorreactor 2 y D) biorreactor 3.

7.6 Retención hidráulica

Para los diferentes tiempos de retención hidráulica de cada biorreactor, se analizaron los parámetros establecidos en la NOM 003 SEMARNAT 1997, aplicando tiempo de tratamiento de 15 días para todos los casos, mostrados en el cuadro 23.

Cuadro 23 Analisis a diferentes tiempos de retencion.

NOM 003 SEMARNAT 1997		Tiempo de retención											
Parámetros	Maximo permisible	biorreactor 1				biorreactor 2				biorreactor 3			
		16	8	5.33	4	15	7.5	5	3.75	12.8	6.4	4.2	3.2
DQO (mg/L)	N.E.	19	10	15	19	16	14	18	19	16	19	15.5	18.5
DBO (mg/L)	20	14.4	12.7	16.2	19.6	12.9	14.3	17.5	18.7	18.5	19.1	19.4	21.4
SST (mg/L)	20	12	10	11	14	9	12	15	14	13	12	14	11
Grasas y aceites (mg/L)	15	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Coliformes fecales (NMP/100 ml)	240	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
Huevos del Helminto (Organismos /L)	<1.0	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente

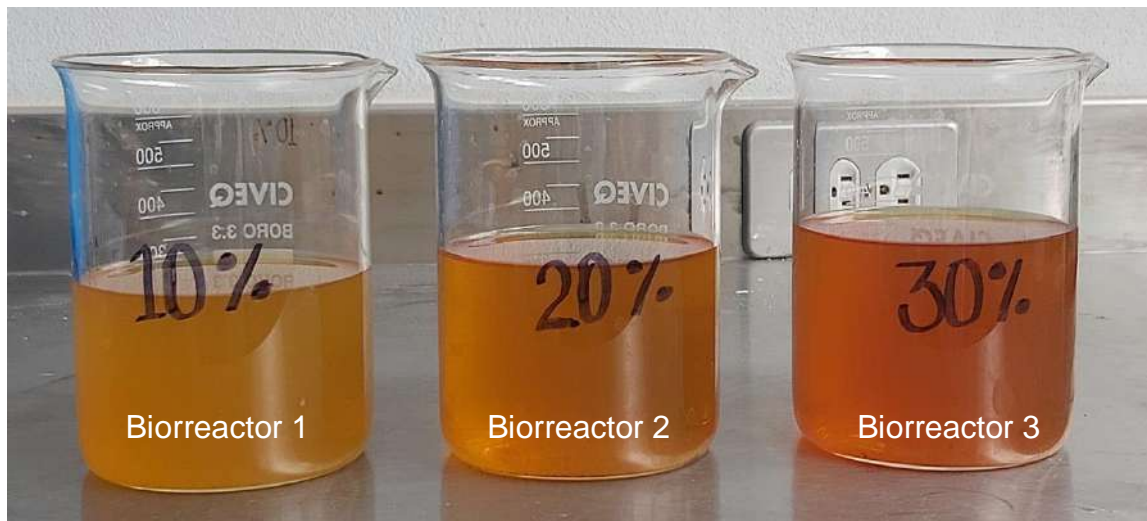


Figura 23 Efluente tratado a diferentes concentraciones en cada biorreactor.

En el lapso transcurrido del experimento en lo que se refiere a tiempo de retención hidráulica se realizaron lecturas de Pt-Co y pH, a las concentraciones de 10, 20 y 30 % de la muestra con butil acetato (Figura 23), se extrajeron diferentes volúmenes del biorreactor de muestra tratada para realizar de nuevo una realimentación de este, para así lograr un acondicionamiento del biorreactor a concentraciones más altas y evitar un colapso del sistema. En la Figura 24 y 25 se muestran los valores graficados de color y pH.

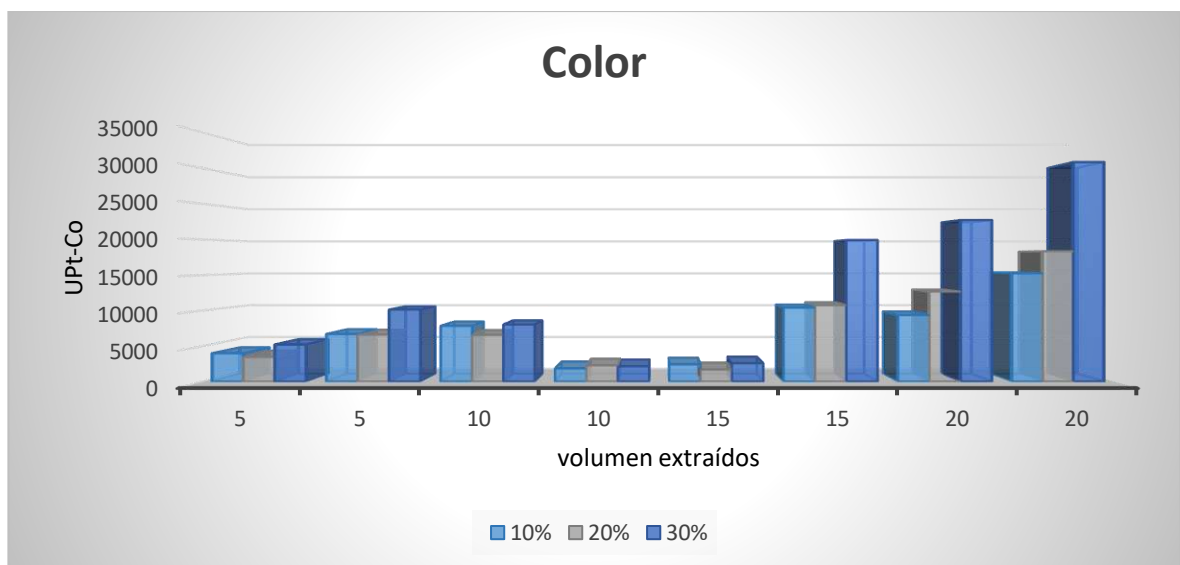


Figura 24 Valores de color Pt-Co obtenidos durante el tiempo de tratamiento biológico con butil acetato.

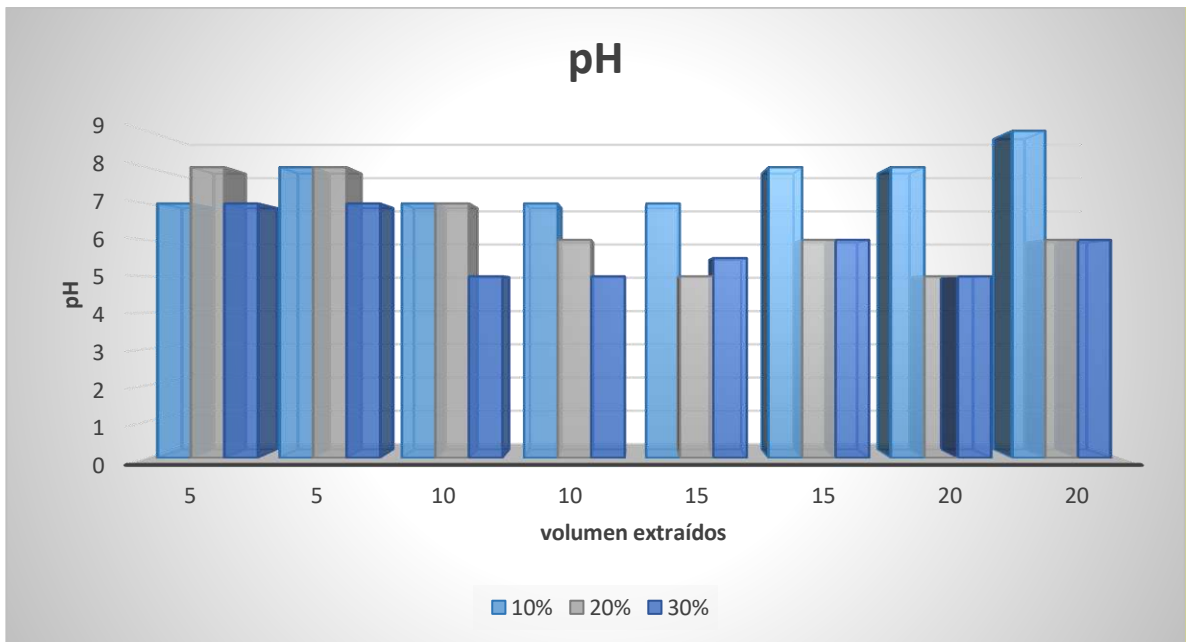


Figura 25 Valores de pH obtenidos durante 91 días de tratamiento biológico con butil acetato.

Se realizó la filtración de las muestras tratadas para remover los sólidos provenientes del biorreactor, así como lodos arrastrados en el efluente, como se muestra en la Figura 26.

En la Figura 27 se observan las tres muestras utilizadas a concentraciones diferentes de 10, 20 y 30 % (1, 2 y 3 indicada en la Figura) en el tratamiento biológico, así como la muestra fisicoquímica después de la filtración (muestra 4).



Figura 26 Sistema de filtración empacado con carbón activado, arena y grava sílica, con 10 cm de cada componente.

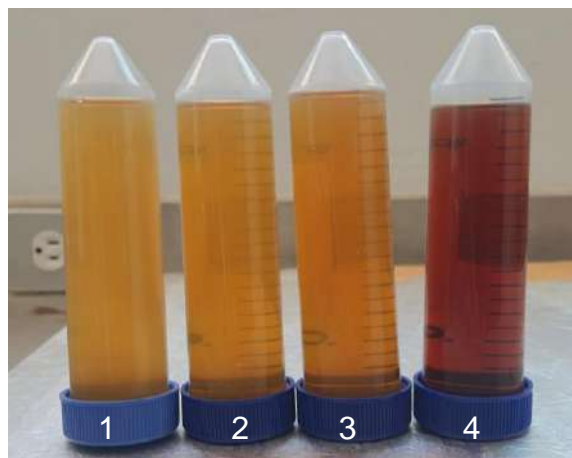


Figura 27 Muestras filtradas después de cada tratamiento: biológico (1, 2 y 3) y fisicoquímico (4).

Para reducir el tiempo de filtración en las muestras para los dos tratamientos con un volumen de 80 L de cada muestra previos al PAO, se empleó un filtro piloto con capacidad de 40 L con un diámetro superior de 40 cm, diámetro inferior de 31.5 cm y altura de 43.5 cm, empleando capas de 13 cm de carbón activado, arena y grava sílica por igual, como se muestra en la Figura 28.



Figura 28 Sistema de filtración piloto.

7.8 Cuantificación de butil acetato.

Para la cuantificación de butil acetato en las muestras tanto inicial como tratada se llevaron a cabo mediante cromatografía de gases acoplada a espectrofotometría de masas, en el centro de estudios académicos sobre contaminación ambiental (CEACA), obteniendo cromatogramas de la muestra inicial de la fase superior (Figura 29) e inferior (Figura 30).

En la fase superior, los resultados obtenidos fueron los siguientes compuestos detectados: 1) metil éster con 797,387 de abundancia, 2) 1- butanol con 4,622,991 de abundancia, 3) 1-4 dioxano con 4,757,737 de abundancia y 4) butil éster con 6,831,127 de abundancia.

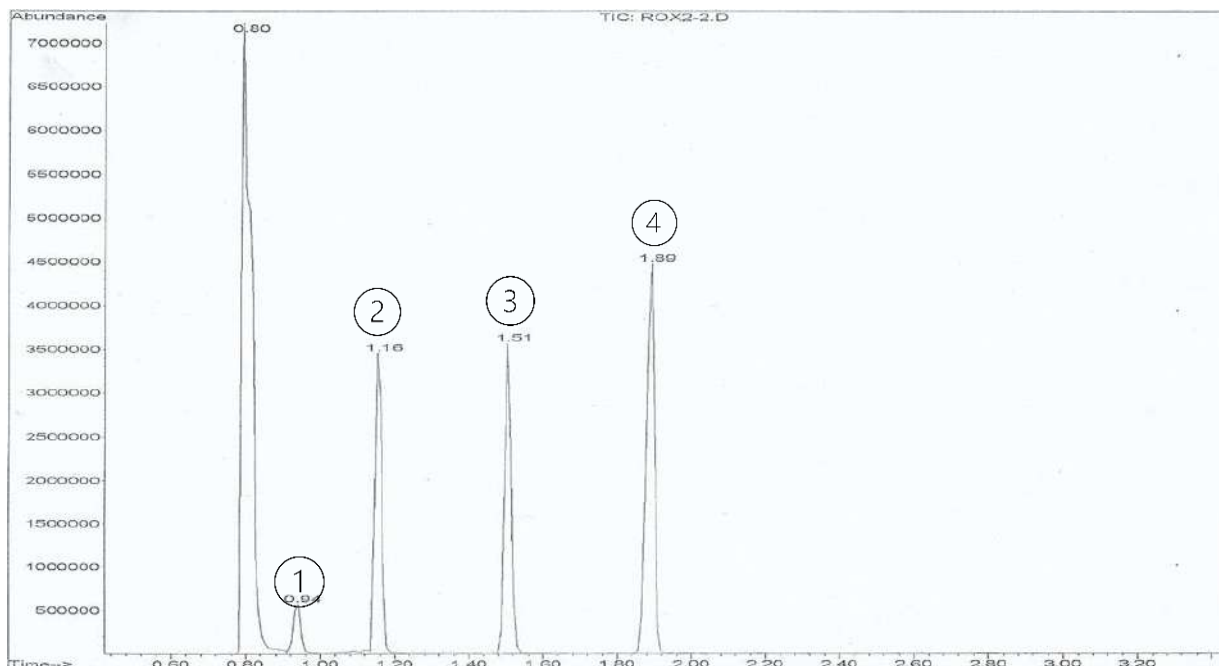


Figura 29 Cromatograma de la muestra problema inicial fase superior.

En la Figura 30 se muestra el cromatograma de los compuestos detectados de la muestra inicial en la fase inferior, resultando 1) 1-cloro butano con 103,485 de abundancia, 2) 1-butanol con 5,813,946 de abundancia, 3) 1-4 dioxano con 10,365,888 de abundancia y 4) butil éster con 6,506,138 de abundancia.

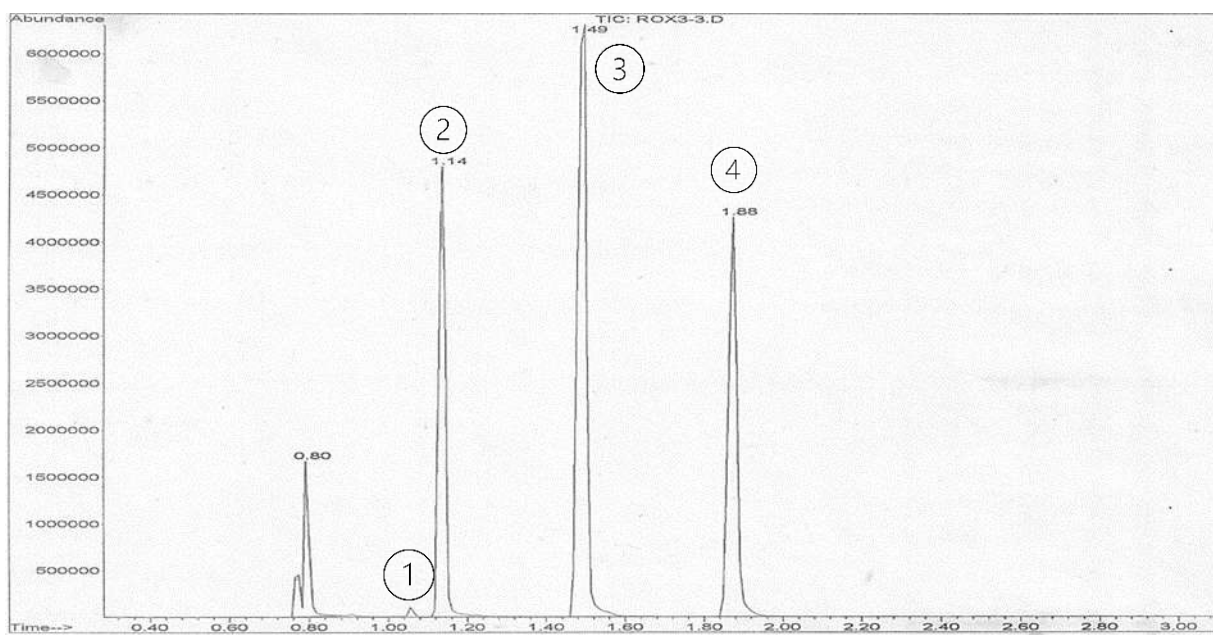


Figura 30 Cromatograma de la muestra problema inicial fase inferior.

Se analizó una muestra en el tiempo intermedio del tratamiento para poder evaluar el comportamiento del butil acetato en el proceso corriente, como se muestra en la Figura 31 obteniendo como resultado identificación de trietanolamina con 315,641 de abundancia.

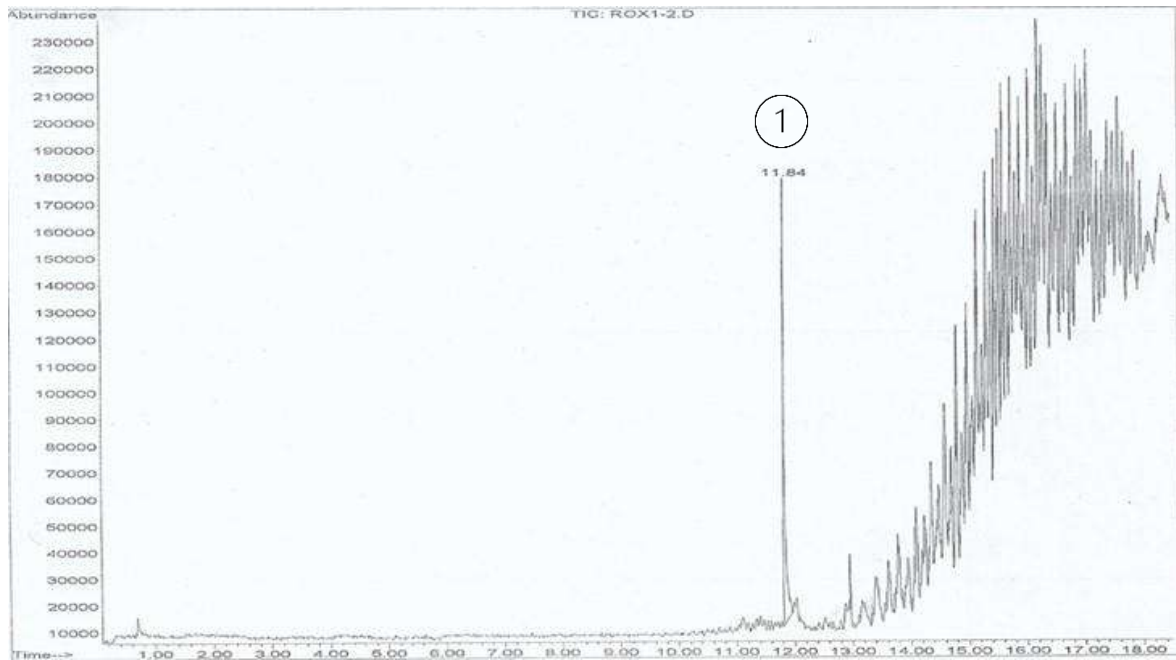


Figura 31 Cromatograma de la detección de la trietanolamina en el tratamiento biológico.

Después de finalizado el tratamiento biológico se procedió al análisis por cromatografía para la detección de los compuestos presentes en cada biorreactor con las concentraciones empleadas de 10, 20 y 30 % descritos en el experimento, dando como resultado el compuesto detectado: propano con una abundancia de 139,388 en el biorreactor 1 (Figura 32), empleando una concentración de 10 % de butil acetato.

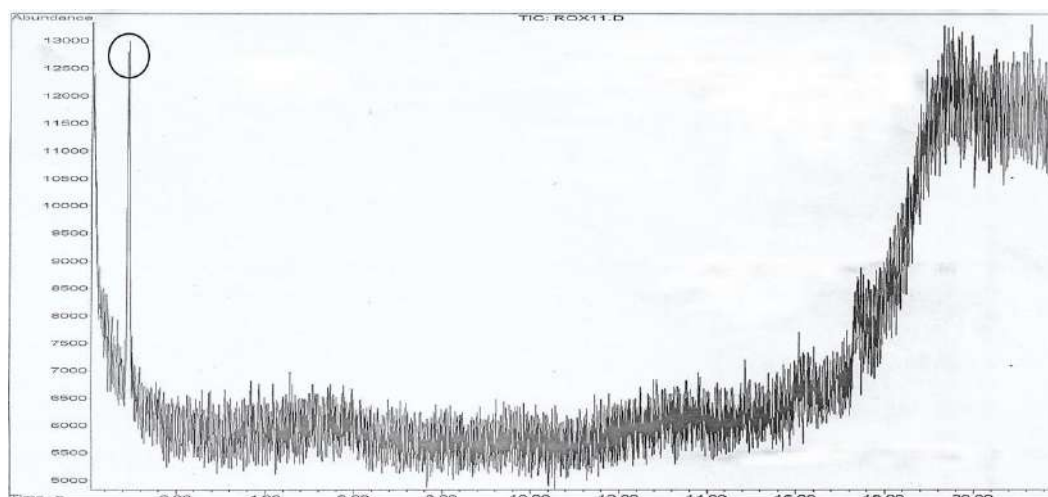


Figura 32 Cromatograma de la detección del propano en la muestra con concentración de 10% de butil acetato.

En la Figura 33 se muestra el compuesto detectado en el tratamiento biológico biorreactor 2, utilizando una concentración de 20% de butil acetato, dando como resultado la detección de 1-4 dioxano con una abundancia de 17,262.



Figura 33 Cromatograma de la detección del compuesto 1-4 dioxano en el biorreactor 2.

El compuesto detectado en el tratamiento biológico en donde se utilizó una concentración de 30% de butil acetato biorreactor 3, fue el 1-4 dioxano con un valor de abundancia de 12,477,247 (Figura 34).



Figura 34 Cromatograma biorreactor 3 detección del 1-4 dioxano.

Una vez finalizado el tratamiento fisicoquímico se analizó la muestra para compuestos volátiles por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas en donde se identificó como compuestos mayoritarios al (1) 1- butanol con 8,615,605 de abundancia y (2) 1-4 dioxano con 52,099,811 de abundancia, como se observa en la Figura 35.

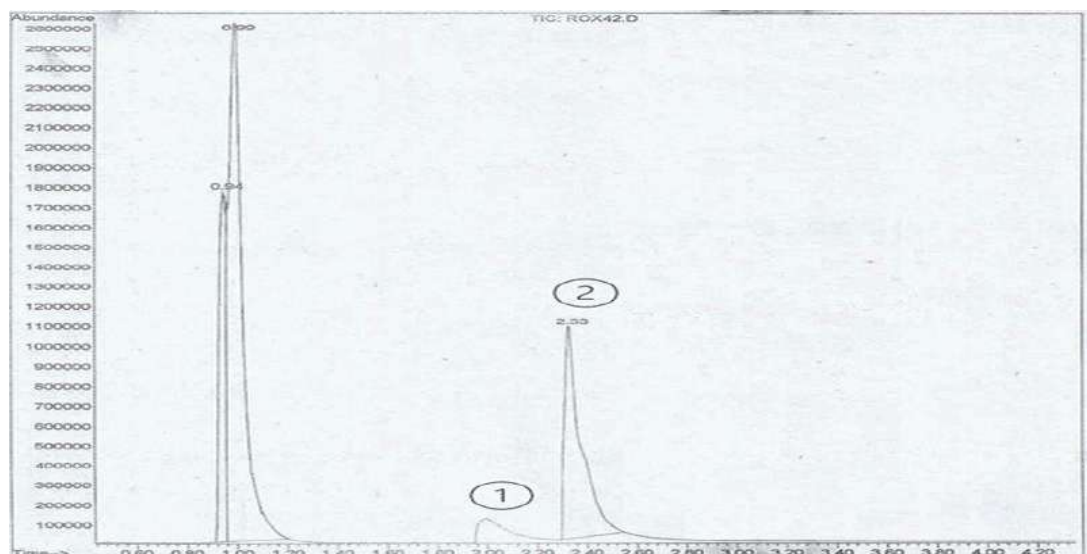


Figura 35 Cromatograma de la muestra tratada, finalizado el tratamiento fisicoquímico.

Después de analizar la muestra para compuestos volátiles en el tratamiento fisicoquímico se procedió al análisis de la muestra diluida con metanol logrando identificar (1) dimetil amina y (2) 1-4 dioxano, como se muestra en la Figura 36.

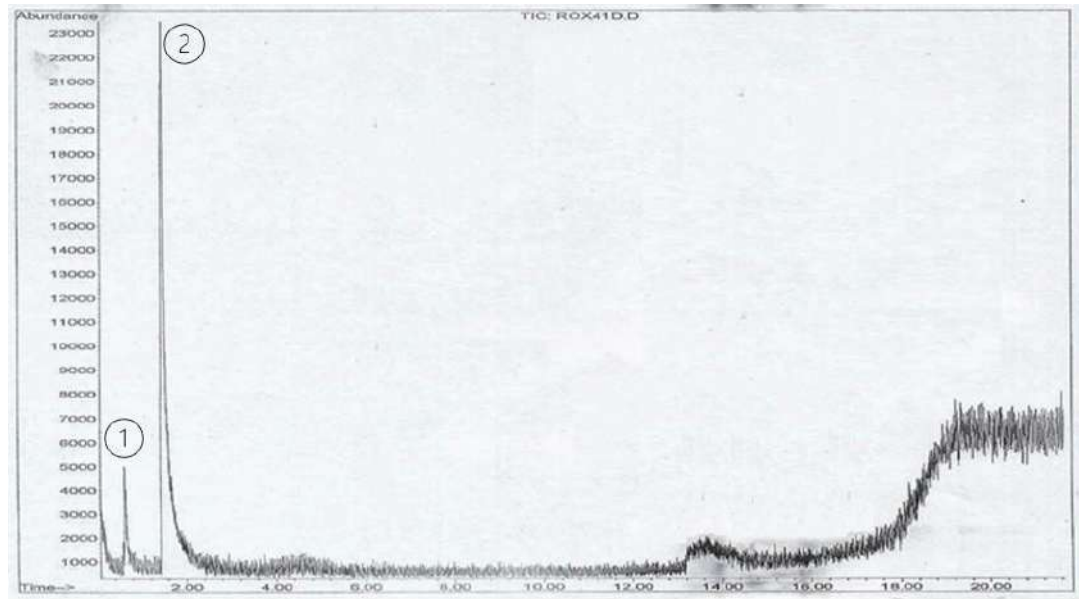


Figura 36 Cromatograma de la muestra fisicoquímica diluida.

7.9 Proceso avanzado de oxidación (PAO)

Se propuso la metodología a partir de la remoción de benceno, ya que no se encontró la presencia de butil acetato, por lo cual podemos aseverar que hubo una remoción de dicho contaminante, después de los tratamientos: biológico y fisicoquímico, como resultado el compuesto identificado fue el 1-4 dioxano por lo cual nos enfocamos a su remoción y/o disminución, basándonos en la bibliografía citada.

Debido a que el 1-4 dioxano presenta características similares al benceno ya que ambos son cíclicos y presenta un número de carbonos aproximados.

Se empleó un diseño experimental factorial 2^4 , del cual se obtuvieron las combinaciones y el orden aleatorio de las pruebas, los resultados fueron los siguientes:

- Tiempo de recirculación: 59 min
- Concentración de H_2O_2 : 50 mg/L
- Concentración de Fe_2 : 0.5 mmol/L
- Radiación solar
- Temperatura ambiente

En la Figura 37 y 38 se muestra el sistema cerrado aplicado con el CCP- bomba-contenedor, para la adición de sales de hierro y peróxido de hidrogeno para el tratamiento seleccionado.

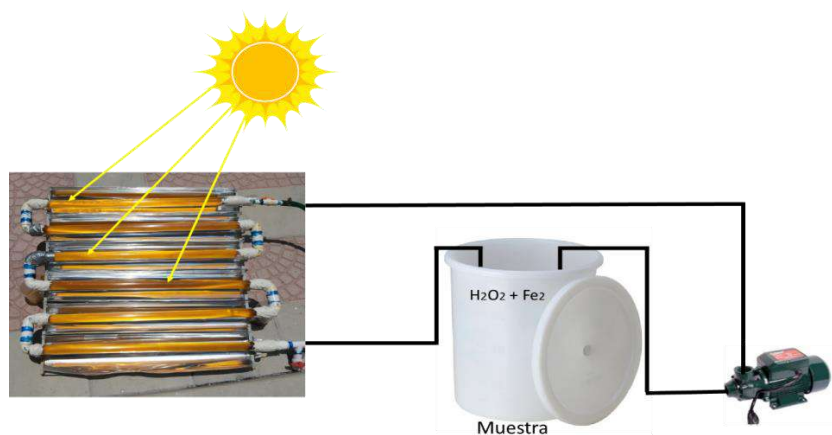


Figura 37 CCP en sistema cerrado.



Figura 38 sistema de conexión bomba- CCP en sistema cerrado.

Después que se diseñó el PAO, el fluido se pasó a través del colector compuesto parabólico, mediante una bomba periférica 0.5 hp MUNICH.

8 Diseño experimental

Regresión factorial: reducción de benceno vs Fe (mmol), H_2O_2 (mmol) y tiempo (min).

Los resultados de la cinética indicaron que la mayor remoción se obtuvo a los 50 min y son los que se analizaron con el programa estadístico. Se observó que los porcentajes de remoción más altos son 53 %, 60 % y 61 %, mostrados en el Cuadro 24, los cuales concuerdan para un mismo tratamiento, esto es similar a lo obtenido de otros autores, donde se ha trabajado con 50 mg/L de H_2O_2 en períodos de tiempo entre 30 y 60 min para la remoción de benceno (De la Cruz et al., 2012; Klamerth et al., 2010).

Cuadro 24 Resultados del diseño experimental 2³

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
	OrdenEst	OrdenCorrida	PtCentral	Bloques	Fe (mmol/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Tiempo (min)	Reducción (%)
1	6	1	1	1	0.50	3	60	53
2	1	2	1	1	0.09	3	30	36
3	10	3	1	1	0.50	3	30	40
4	9	4	1	1	0.09	3	30	35
5	12	5	1	1	0.50	50	30	50
6	2	6	1	1	0.50	3	30	40
7	14	7	1	1	0.50	3	60	43
8	4	8	1	1	0.50	50	30	51
9	11	9	1	1	0.09	50	30	37
10	7	10	1	1	0.09	50	60	42
11	15	11	1	1	0.09	50	60	43
12	8	12	1	1	0.50	50	60	60
13	3	13	1	1	0.09	50	30	61
14	13	14	1	1	0.09	3	60	45
15	16	15	1	1	0.50	50	60	60
16	5	16	1	1	0.09	3	60	43

Los resultados del análisis de varianza se muestran a continuación, empezando con la gráfica de Pareto de efectos estandarizados (Figura 39), en la cual se observa la magnitud y la importancia de los efectos, en este caso, Fe²⁺, H₂O₂ y tiempo.

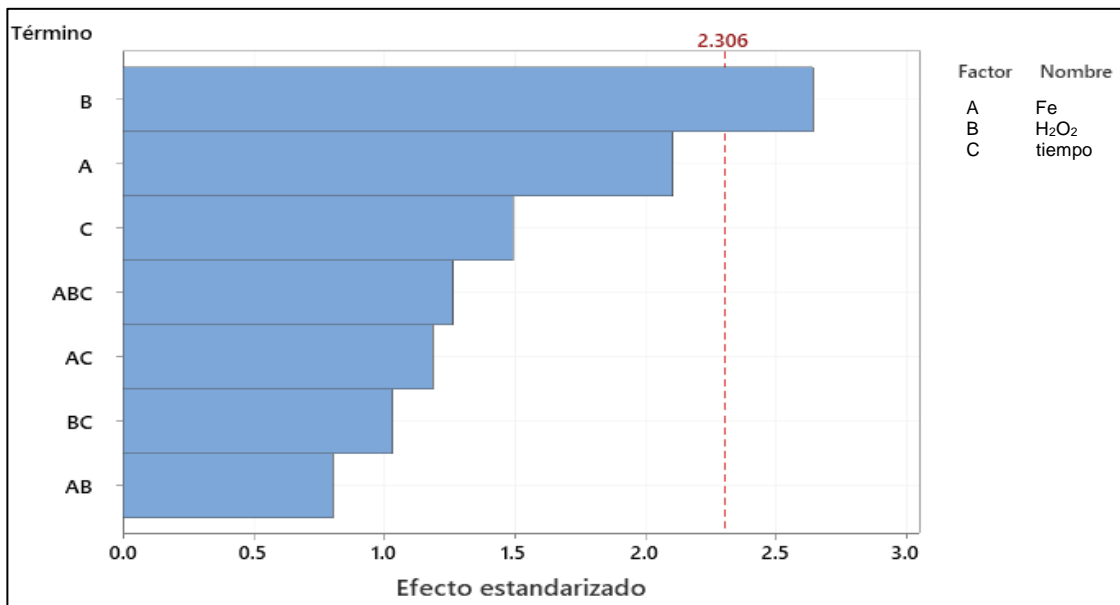


Figura 39 Efectos estandarizados de los factores A, B y C los cuales corresponden al hierro, peróxido de hidrógeno y tiempo respectivamente, así como las combinaciones de estas.

En la Figura 40 de efectos principales, se observa la media del porcentaje de remoción para las medias de cada factor en cada nivel. La pendiente de cada línea indica el grado de efecto que existe entre los niveles, si la línea es horizontal, paralela al eje X no hay efecto principal, por lo tanto, existe un efecto más importante en la concentración de Fe²⁺ comparado con el H₂O₂.

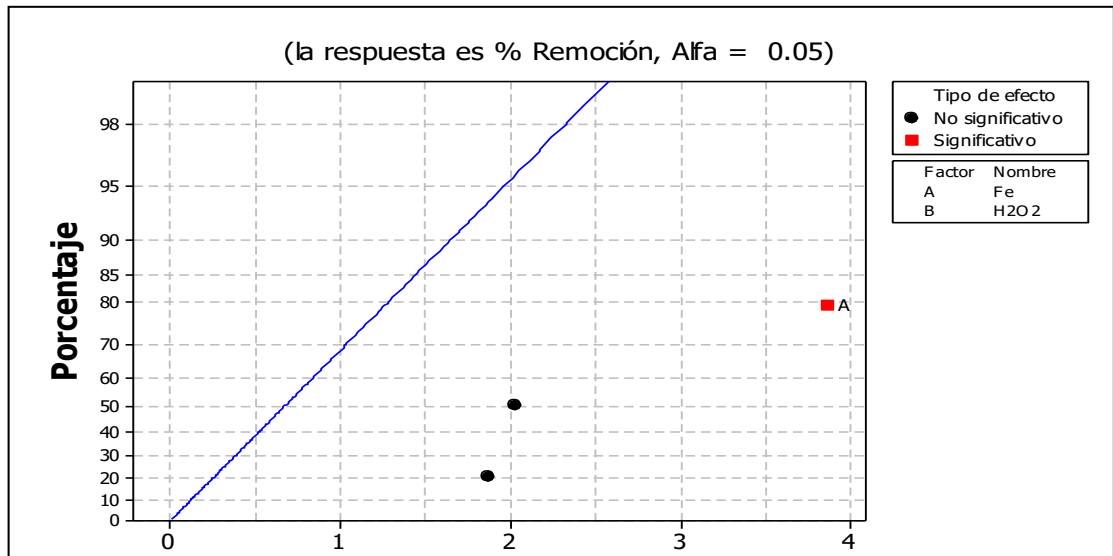


Figura 40 Respuesta normal de efectos estandarizados para remoción.

El efecto de la concentración de H_2O_2 es predominante sobre la concentración de Fe^{2+} y además sobre el factor tiempo, como se puede observar en la gráfica de interacción (Figura 41), la remoción tiene una alta dependencia con base en la concentración de H_2O_2 , seguida por la concentración de Fe^{2+} y por último y no menos importante con el factor tiempo.

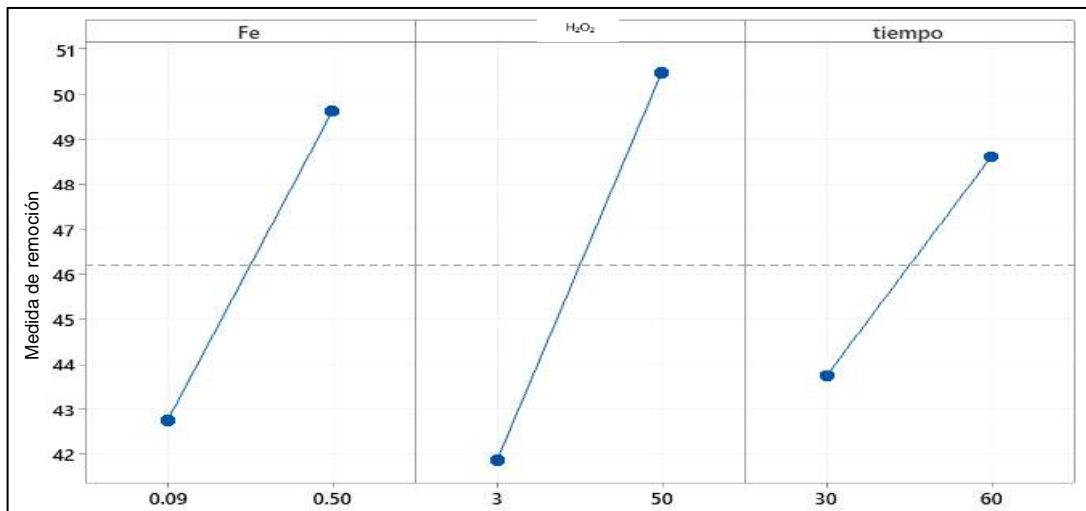


Figura 41 Efectos principales para el porcentaje de remoción.

En la Figura 42 de interacción para porcentaje de remoción se observa la interacción que ocurre con respecto a la concentración de Fe^{2+} con respecto a la concentración de H_2O_2 y con el factor tiempo, en donde se observa como la concentración de H_2O_2 es de suma importancia para la remoción del contaminante. En la misma grafica se puede observar también la interacción de la concentración de H_2O_2 con respecto a la concentración de Fe^{2+} y con el factor tiempo, en donde podemos observar cómo ambas concentraciones de los reactivos son importantes con un factor de tiempo de 60 minutos. También se aprecia en la tercera columna la interacción del factor respecto a la concentración de Fe^{2+} y la concentración de H_2O_2 .

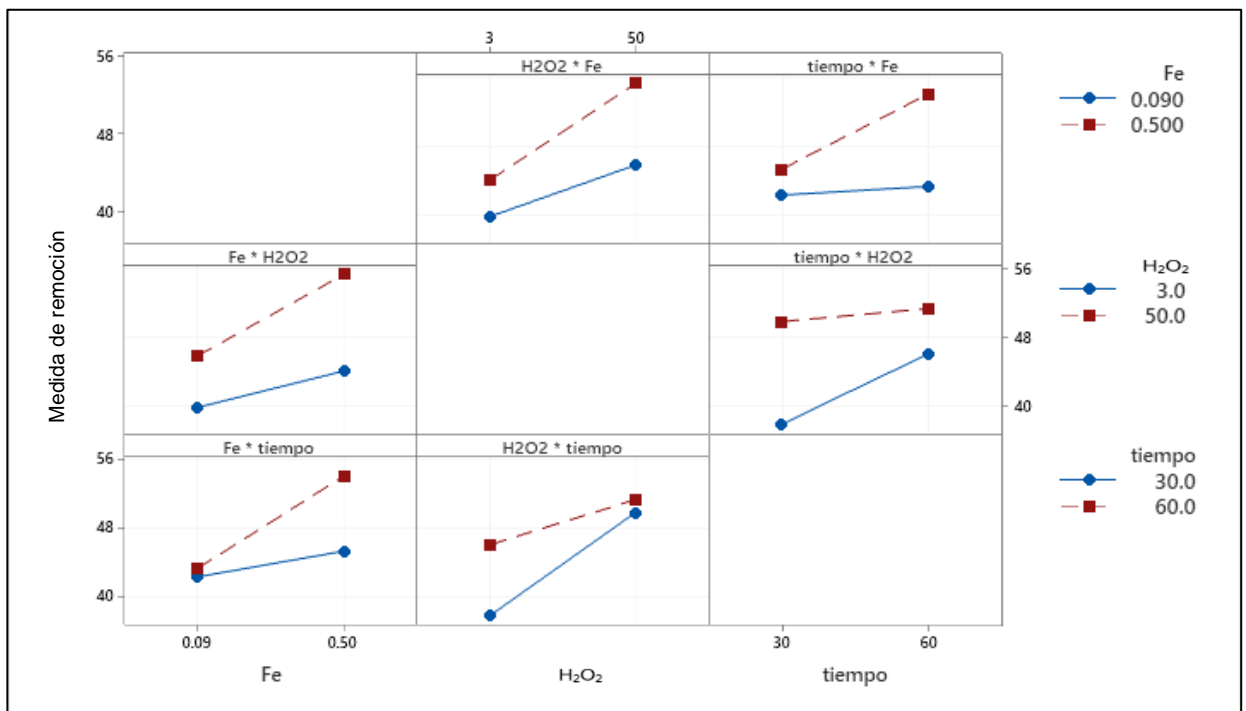


Figura 42 Interacción de las concentraciones de Fe, H_2O_2 y tiempo para porcentaje de remoción.

En la Figura 43 se muestra la gráfica de cubos, donde se observa la media de los datos para porcentaje de remoción de los factores relacionados entre sí.

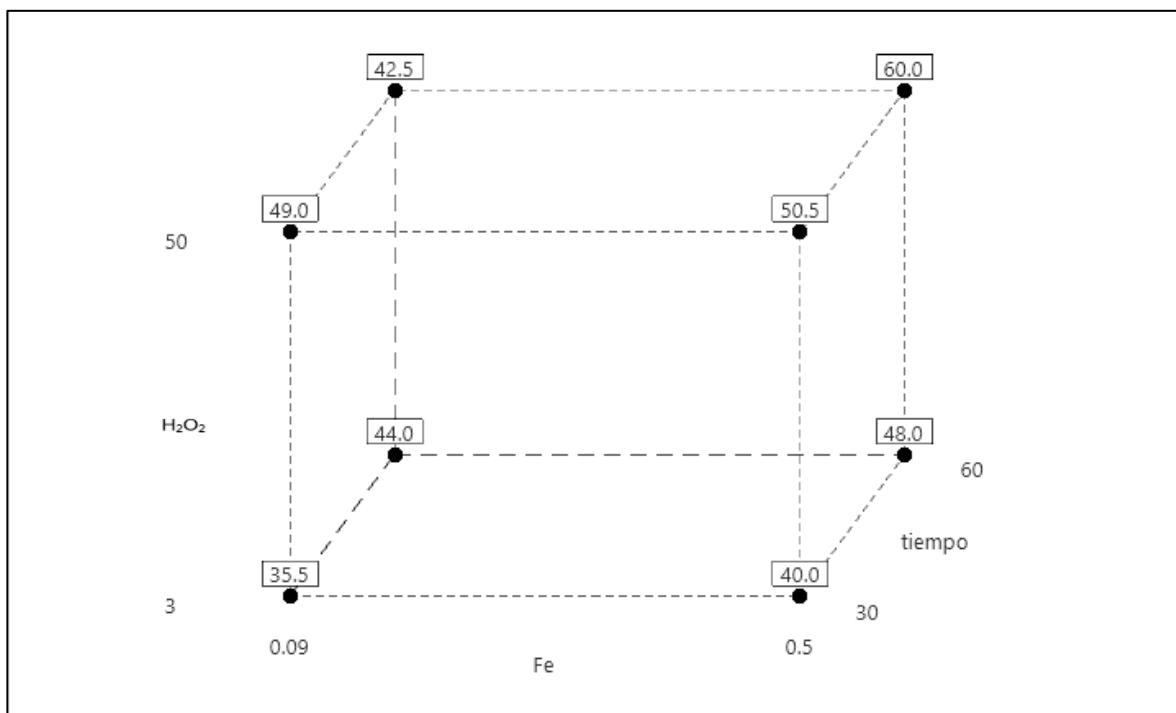


Figura 43 Medias de los datos para porcentaje de remoción de benceno en el PAO.

El mayor porcentaje se obtuvo con el tratamiento de Fe^{2+} 0.5 mmol/L y H_2O_2 50 mg/L y un tiempo de 60 minutos, con una remoción del 60 % del agua tratada adicionada con benceno cuantificada como DQO.

Los resultados obtenidos en el PAO para remoción del 1-4 dioxano utilizando el diseño experimental del benceno se muestran en el Cuadro 25, cabe mencionar que se corrió el biorreactor 2 a 1.5 h de tratamiento, con el fin de evaluar el comportamiento del contaminante después del tiempo de tratamiento recomendado en el diseño experimental.

Cuadro 25 Concentración del 1-4 dioxano después de implementado el PAO.

PAO	Tiempo de tratamiento	Tratamiento fisicoquímico	Tratamiento biológico		
		Prueba de jarras	biorreactor 1	biorreactor 2	biorreactor 3
1-4 Dioxano (µg/L)	59 min	84	-	34	65
	1.5 h	-	-	25	-

En el Cuadro 26, se presenta la identificación de compuestos presentes en cada fase de los tratamientos aplicados tanto para el biológico como para el fisicoquímico, demostrando la eficiencia de remoción del metil éster, 1- cloro butano, 1- butanol y butil éster, resultando como productos de degradación el propano y óxido nitroso, también se observa una eliminación del 1- 4 dioxano en el tratamiento biológico empleando la concentración de 10 %, en el tratamiento fisicoquímico resultó la eliminación de 1-butanol y reducción del 1-4 dioxano.

Cuadro 26 Identificación de compuestos presentes en el tratamiento fisicoquímico y biológico después de empleado el PAO.

Identificación de compuestos en efluente inicial	Tratamiento fisicoquímico		Tratamiento biológico					
			Concentración de la muestra					
			10%		20%		30 %	
	TFQ	PAO	TB	PAO	TB	PAO	TB	PAO
metil éster								
1-cloro butano								
1-butanol	1-butanol	1-4 dioxano	propano	-	1-4 dioxano	1-4 dioxano	1-4 dioxano	1-4 dioxano
1-4 dioxano	1-4 dioxano							
butil éster								

9. Discusión

En el tratamiento fisicoquímico fue posible la separación de dos fases empleando un pretratamiento de sedimentación, la cual permitió remover la mayor cantidad de compuestos no miscibles en agua, utilizando así la parte inferior de la muestra para obtener eficiencia en el tratamiento de coagulación- floculación.

El butil acetato en la muestra inicial se encontraba presente con 6,831,000 de abundancia, después de aplicado el tratamiento se observó la ausencia de dicho compuesto, así también la disminución de la conductividad eléctrica, sólidos suspendidos totales, color, turbidez y DQO en un 99.5, 74, 93, 55 y 73 % respectivamente.

López et al. (2008) evaluaron la eficiencia de un tratamiento fisicoquímico empleando coagulación-floculación para tratar agua residual de rastro, en la primer etapa, obtuvieron una reducción máxima de color de 60 % y 40 % de turbidez, en la segunda etapa variaron el pH a 4 con las mismas condiciones de coagulante y floculante, removiendo mayor porcentaje de color y turbidez en 95 y 90 % respectivamente, esta etapa aplicada a gran escala representa costos elevados por reactivos principalmente.

Las condiciones que se emplearon en el tratamiento biológico utilizando soporte PET y diferentes porcentajes de butil acetato para cada biorreactor, en donde el soporte empleado presentó una mayor área de contacto, la cual favoreció las fases de desarrollo, aclimatación y estabilización del lodo activo para su crecimiento con lo cual abatimos los tiempos de tratamiento del agua residual a la mitad del tiempo (4 h) con respecto a un tratamiento convencional de 8 h, concluidas las etapas se procedió al cálculo de las constantes biocinéticas, obteniendo los valores de k aptos para degradar el sustrato y poder iniciar el experimento.

La adaptación de los microorganismos al butil acetato presentaron una afinidad variada para degradarlo, por lo tanto, esto puede significar que una cantidad de la materia orgánica en este caso el porcentaje de 30 , se acumuló en el lodo y el resto

fue degradada y/o transformado a otra especie inocua, los tiempos de retención hidráulica empleados en el experimento: biorreactor 1 (16, 8, 5.33 y 4) y biorreactor 2 (15, 7.5, 5 y 3.75) cumplen con la NOM-003-ECOL-1997 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes, mientras que el biorreactor 3 con los siguientes tiempos de retención (12.8, 6.4, 4.2 y 3.2) mostró un parámetro fuera de rango de 3.2 días, a lo que se atribuye al volumen extraído (20 L) en este tiempo de retención, en el caso del parámetro correspondiente a color, podemos concluir que se obtuvieron los valores más bajos alrededor de 2000 UPt-Co, cuando se extrajeron de 10 a 15 L de agua residual tratada, se considera que en este lapso, el biorreactor estaba adaptado al sustrato de butil acetato a constantes cinéticas adecuadas, mientras que en la extracción de 5 a 10 L los valores fueron en aumento de 5,000 – 10,000 UPt-Co, esto se puede considerar a que el experimento se encontraba en la fase inicial, finalmente en la extracción de 15 a 20 L en el biorreactor 1 y 2 presentan un rango de valores entre 10,000 y 18,000 UPt-Co, esto se puede atribuir al volumen extraído en esta fase, por otro lado el biorreactor 3 presentó valores entre 20,000- 32,000 UPt- Co, por lo cual podemos decir que la extracción de volumen y concentración de butil acetato de 30 % si afecta el desempeño del tratamiento. Los valores que se obtuvieron de pH se mantuvieron en un rango entre 5 a 9, a lo lago de los volúmenes extraídos de 5 a 20 L.

Finalizando con el cumplimiento del último objetivo específico en establecer un proceso de oxidación avanzada al agua tratada fisicoquímica y biológicamente para remoción de butil acetato, en esta etapa experimental se aplicaron las condiciones establecidas para el PAO del benceno, por presentar características similares, debido a que no se encontró la presencia de butil acetato en ninguna de las muestras tratadas, el experimento se enfocó al compuesto presente 1-4 dioxano, aplicando el tratamiento del PAO para su remoción.

Los valores reportados en la bibliografía concuerdan para la concentración de H_2O_2 , respecto al ion Fe^{2+} a pH neutros, en algunos casos se han trabajado con concentraciones menores (De la Cruz et al.,2012; Klamerth et al., 2010, Mendoza

et al., 2016) y mayores a 0.5 mmol/L (Ramteke y Gogate, 2015; Rodríguez et al., 2008).

El compuesto 1,4-dioxano es una molécula considerada bastante estable y por lo tanto no es fácilmente biodegradable, según estudios realizados por una empresa Nippon Gases reportan la eliminación mediante oxígeno puro, alcanzando una remoción de 90%, otra referencia de estaciones depuradoras de aguas residuales industriales (EDARIs), reportan la eliminación de concentraciones entre 100 – 300 ppm de 1,4-dioxano, aplicando un tratamiento de fangos activos con oxígeno puro.

Se han realizado estudios a escala de laboratorio para eliminar el 1-4 dioxano mediante PAO aunque no han sido aplicadas a escala industrial, tampoco se han conseguido buenos resultados empleando carbón activo para su adsorción, extracción de aire y procesos de membranas, ya que debido al tamaño de partícula pequeño no puede ser retenido con eficiencia por estos sistemas (Deegan et al., 2011; Snyder et al., 2007 y Yangali-Quintanilla et al., 2010).

Solo cabe mencionar que se alcanzó el objetivo general de Implementar tratamientos combinados para la remoción de butil acetato en efluentes residuales industriales con éxito.

10. Conclusión

El butil acetato es un compuesto orgánico ampliamente usado en la industria

química, farmacéutica, de pintura entre otras, sin embargo, genera residuos que contaminan el ambiente por lo que los efluentes con este contaminante requieren ser atendidos para disminuir su toxicidad. En este trabajo, se desarrolló un acoplamiento de los tratamientos biológico - PAO y fisicoquímico - PAO para la remoción de butil acetato en el efluente residual industrial, el cual demostró una capacidad de remoción del compuesto hasta un 100 %. Sin embargo, durante el proceso de remoción se logró identificar otros compuestos adicionales entre los cuales se encontraba el 1- 4 dioxano. Se ha demostrado que este compuesto es cancerígeno y se considera residuo peligroso, por tal motivo en este trabajo también demostramos que nuestro sistema de tratamiento es capaz de reducir su concentración hasta 97.4 % en el tratamiento fisicoquímico mientras que en el tratamiento biológico se obtuvo una remoción de 99.3 %, ambos acoplados a un PAO.

Sería importante la identificación de microorganismos responsables de la eliminación del butil acetato, así como del 1- 4 dioxano, para diseñar biorreactores más específicos para la eliminación de estos compuestos, incluso variar el tiempo de tratamiento. Sin embargo, es necesario extrapolar nuestros resultados a volúmenes con escala industrial y evaluar nuestras condiciones de tratamiento para determinar su eficiencia.

10. BIBLIOGRAFÍA

Adin A., Rebhun M. 1974. High-rate contact flocculation-filtration with cationic polyelectrolytes. Journal American water Works association. 66(2).

Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades (ATSDR). 2007. Reseña toxicológica del benceno. Atlanta GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU. Servicio de Salud Pública. <https://www.atsdr.cdc.gov/es/index.html>

Alcarraz, M. (2014). Evaluación de la actividad proteolítica y lipolítica de cepas para el tratamiento de efluentes de curtiembre. *Revista de la Facultad de Ingeniería Industrial*. 17(1): 65-70.

Anand, S; Philip, B; Mehendale, H. 2005. Volatile organic compounds (VOC). *Encyclopedia of Toxicology*. 450–455.

Arboleda, J. 2000. Teoría y práctica de la purificación del agua, tercera edición (Tomo. I), McGraw-Hill.

Ardila, A; Reyes, J; Arriola, E; Hernández, J. 2012. Remoción fotocatalítica de DQO, DBO5 y COT de efluentes de la industria farmacéutica. *Revista Politécnica ISSN 1900-2351*.15: 9-17.

Babuponnusami, A; Muthukumar, K. 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2 (1):557-572.

Badawy M; Wahaab R; El-Kalliny A. 2009. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 167:567–574.

Bartling, J., Esperschütz, J., Wilke, B., Schlöter, M. 2011. ETBE (ethyl tert butyl ether) and TAME (tert amyl methyl ether) affect microbial community structure and function in soils. *Journal of Hazardous Materials*. 187 (1-3) 488–494.

Beltrán, E., Miralles, R., Porcel, M., Martín, J., Beringola, L., Calvo, R., Delgado, M. 2005. Influencia de la fertilización con lodos de depuradora compostados en las propiedades químicas del suelo de dos olivares. *Revista internacional de contaminación ambiental*. 21(3).

Bennett, P. Technical manual. Association of water technologies, Inc. USA, (2008-2009). 862 p. https://rke.abertay.ac.uk/ws/portalfiles/portal/15143053/Bennett_J_TheApplicationofUltrasoundintheBioconversion_PhD_2013.pdf

Bes, S., Silva, A., Bengoa, C. 2012. Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales. Red Tritón 316RT0508.

Burguete M. Y. (2016). Acoplamiento de un sistema biológico aerobio y un proceso avanzado de oxidación para el tratamiento de un efluente acuoso, (Tesis Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental). Universidad Autónoma de Querétaro. México. 72p

Capó, M. 2002. Principios de ecotoxicología. Diagnóstico, tratamiento y gestión del medio ambiente. Ed- McGraw-Hill. Madrid.

Castellani, B., Morini, E., Filipponi, M., Nicolini, A., Palombo, M., Cotana, F., Rossi, F. 2014. Comparative analysis of monitoring devices for particulate content in exhaust gases. Sustainability. 6(7): 4287–4307.

CEAMSE. 1985. Residuos industriales peligrosos. Bs.As.

Cleasby, J. 1969. Approaches to a filterability index for granular filters. Journal American Water Works Association. 61(8):372.

Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). 2016. Estadísticas del agua en México. <http://www.conagua.gob.mx/ConsultaPublicaciones.aspx>

Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA). 1998. Política ambiental para el desarrollo sustentable, Chile.

Cox, R. 1979. Práctica y vigilancia de las operaciones del tratamiento del agua. La Habana: Editorial Científico-Técnica. Pg. 424.

Cury, K., Aguas, Y., Martínez, A., Olivero, R., Chams, L. 2017. Residuos agroindustriales su impacto, manejo y aprovechamiento. Revista colombiana de Ciencia animal - RECIA. 9(S1):122-132.

Davis, M. 2010. Water and wastewater engineering: Design principles and practice. <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071713849>

Deegan, A.M., Shaik, B., Nolan, K., Urell, K., Oelgemoeller, M., Tobin, J. and Morrissey, A., 2011. Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. International Journal of Environmental Science and Technology, 8(3): 649-666.

De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., De Alencastro, L. F., & Pulgarin, C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. water research, 46(6), 1947-1957.

De Silva, P., Mangala, S., Pathiratne, A., Gestel, M. 2010. Toxicity of chlorpyrifos, carbofuran, mancozeb and their formulations to the tropical earthworm *Perionyx excavatus*. Applied Soil Ecology. 44: 56-60.

[Degradación biológica de 1,4-dioxano con oxígeno puro \(nippongases.es\)](http://nippongases.es)

Dey, B., Hashim, M., Hasan, S., Sen Gupta, B. 2004. Microfiltration of water-based paint effluents. *Advances in Environmental Research*. 8(3-4): 455–466.

Díaz, C., Domínguez, S., Toledo, M. 2012. Monitoreo de suelos contaminados mediante pruebas ecotoxicológicas. *Tlatemoani*. N° 11.

Duffus, J., Brown, S; Fernicola, N; Grandjean, P; Herber, R; Morris, C; Sokal, J. 1993. *Glosario de términos toxicológicos IUPAC. Versión ampliada*. Asociación Española de Toxicología.

Forstner, U., Schoer, J., Knauth, H. 1990. Metal pollution in the tidal Elbe River. *Science of The Total Environment*. Vol 97-98:347–368.

Forero, J., Ortiz, O., Rios, F. 2005. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *Ciencia, Tecnología y Futuro*. 3(1): 97-109.

Freire, R; Pelegrine, R; Kubota, L; Duran, N. 2000. Novas Tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*. Vol. 23:504-11.

Fuentes, O. 1990. Optimización de las variables: aireación y agitación por la metodología de superficie de respuesta, para la reducción de DBO₅, en vinazas tequileras. Tesis de Licenciatura en Biología. Universidad de Guadalajara.

Gangadwala, J., Kienle, A., Stein E., Mahajani S. 2005. Production of butyl acetate by catalytic distillation: process design studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 43(1)136-143.

Ghasem, N. 2005. Bifurcation analysis of the fluidized bed polyethylene reactor with internal Cooler. *Chemical Engineering & Technology*. 28(8): 915–922.

Glegg, G; richards, J; cullinane, S. 2002. Policy, principle, and practice in industrial pollution control: Views from the regulatory interface. *Environmental management* 29, 182–194.

Griffith, J., Duncan R., Riggan, W., Pellom. 1989. Cancer mortality in U.S. countries with hazardous waste sites and ground water pollution. *Archives of environmental health*. 44(2): 69-74.

Gogate, P., Pandit, A. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. *Advances in environment research*. 8 (3-4): 553-597.

Gogate, P., Pandit, A. 2004. Sonophotocatalytic reactors for wastewater treatment: A critical review. *AIChE Journal*. 50(5):1051–79.

González, M. (2015). División de un sedimentador. <http://www.tratamientodelagua.com.mx/teoria-de-sedimentacion/>

GTM, Acetato de butilo. Ficha de datos de seguridad, Revisión: Julio de 2016 – Versión: 4. www.gtm.net

Hai, F., Yamamoto, K., Fukushi, K. 2006. Development of a submerged membrane fungi reactor for textile wastewater treatment. *Desalination*. 192: 315.

Hanika, J., Kucharová, M., Kolena J., Smejkal, Q. 2003. Multi-functional trickle bed reactor for butylacetate synthesis. *Catalysis Today*. 79-80: 83-87.

Hanika, J., Kolena, J. 1999. Butylacetate via reactive distillation - modelling and experiment. *Chemical Engineering Science*. 54: 5205-5209.

Hendricks, D. 2006. *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*. 7-15.

Hernández, M., Gonzáles, N. 1993. Recursos hídricos y ambiente. En: *Elementos de política ambiental*. Cámara de Diputados de la Provincia de Buenos Aires, Argentina. Pg. 175-184.

Huseyin, T., Okan, B., Selale S., Tolga, H., Haluk C., Dilek S., Filiz B., Ulku Y. 2006. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 136(2):258-265.

Jou, G., Huang, G. 2003. A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed-film bioreactor. *Advances in Environmental Research*. 7: 463-469.

Klamerth N., Miranda N., Malato S., Aguera A., Fernández A., Maldonado M., Coronado J. 2009. Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. *Catalysis Today*. 144:124–130.

Khera, KS. 1991. Chemically induced alterations maternal homeostasis and histology of conceptus: Their etiologic significance in rat fetal anomalies. *Teratology*. Vol 44:259-297.

Kirk, R., Othmer, D., Grayson, M., Eckroth, D. 1981. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed.; John Wiley: New York, NY, USA, p. 664.

Kobe, K. 1958. Unit Processes in Organic Syntheses (Groggins, P. H.). *Journal of Chemical Education*. 35(11):584.

Koprivanac, N., Usic, H., Ozic A. 2006. Minimization of Organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and Ozone –based technologies. chemical engineering Journal. Vol.123:127- 137.

Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2012). Regeneración y reutilización de agua mediante fotocatalisis solar homogénea (Foto-Fenton).

La Sombra de Arteaga, (2013). Ley de prevención y gestión integral de residuos del Estado de Querétaro. <http://legislaturaqueretaro.gob.mx/app/uploads/2016/01/LEY067.pdf>

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, M. 1993. Photochemical processes for water treatment. Chemical Reviews. 93(2):671-698.

Li, H; Ma, X; Dong, J; Qian, W. 2009. Development of methodology based on the formation process of gold Nanoshells for detecting hydrogen peroxide scavenging activity. Analytical chemistry. 81(21):8916–22.

Linstrom, P., Mallard, W. 2014). [Acetic acid, butyl ester](http://webbook.nist.gov). NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (MD), <http://webbook.nist.gov> (retrieved 2014-06-28)

Malato, S; Blanco, J; Vidal, A; Richter, C. 2002. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. Applied Catalysis B: Environmental. 37(1):1-15.

Manahan, S. 2011. Introducción a la química ambiental. Editorial Revérte, UNAM. México. Pág. 36-42,172-173, 205-214, 217-218, 228-230.

Martínez, N; Fernández, J; Segura, X; Ferrer, A. 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. Journal of Hazardous Materials.101:315–322.

Mastroianni, N., López-García, E., Postigo, C., Barceló, D., López de Alda, M.2017. Five-year monitoring of 19 illicit and legal substances of abuse at the inlet of a wastewater treatment plant in Barcelona (NE Spain) and estimation of drug consumption patterns and trends. Science of The Total Environment. 609:916–926.

Mendoza, B. 2016. Acoplamiento de un sistema biológico aerobio a un proceso avanzado de oxidación para el tratamiento de un efluente acuoso. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Querétaro. México.

Metcalf, L., Eddy, H. 2003. Ingeniería de aguas residuales. Editorial McGraw-Hill. 53-59.

Metcalf y Eddy.1995. Ingeniería de las aguas residuales (vol. I), Madrid: McGraw-Hill.

Mihelcic, J., Zimmerman, J. 2011. Ingeniería ambiental. Fundamentos, sustentabilidad, diseño. Editorial Alfaomega. Pg. 65-85, 310-322.

Minnesota Rural Water Association. 2009. Coagulation and flocculation. Minnesota Water Works Operations Manual. Chapter 12. Minnesota (USA): 4th edition.

NIST Mass Spectrometry Data Center, William E. Wallace, director, "Mass spectra" en NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. Linstrom P., Mallard, W. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>.

Nolasco, T., 2003. Cinética de crecimiento celular: Ecuación de Monod. [En línea] Universidad Autónoma del Estado de México, 2003. [Citado el: 11 de 11 de 2016.] <http://es.slideshare.net/edya69/ecuacin-de-monod-copia>.

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/110534/NOM_127_SSA1_1994.pdf

Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. (algunos disponibles en el Anexo), en http://www.inb.unam.mx/stecnica/nom052_semarnat.pdf

Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3290/1/nom-001-semarnat-1996.pdf>

Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/110523/NOM_003_SEMARNAT_1997.pdf

Oller, I; Malato, S; Sánchez, J. 2011. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. Science of the Total Environment. 409: 4141-66.

Organización Mundial de la Salud (OMS), World Health Organization (WHO) (2014). Burden of disease from ambient air pollution for 2012. WHO. Suiza. 2014a. https://www.who.int/airpollution/data/AAP_BoD_results_March2014.pdf

Pérez, L., Maldonado, M., Gernjak, W., Agüera, A., Fernández, A., Ballesteros, M., Malato, S. 2005. Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catalysis Today*. 101:219–226.

Polezi, M. 2003. Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas. SP.

[Microsoft Word - ACETATO DE BUTILO esp.doc \(quidelta.com.mx\)](#)

Ramteke LP, Gogate PR (2015) Removal of ethylbenzene and p-nitrophenol using combined approach of advanced oxidation with biological oxidation based on the use of novel modified prepared activated sludge. *Process Saf Environ* 95:146–158

Rodríguez, T., Botelho, D., Cleto, E. 2008. Treatment of industrial effluents of recalcitrant nature using ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia*. 46:24-38.

Sala, M., López, V., Gutiérrez, C. 2014. Photo-electrochemical treatment of reactive dyes in wastewater and reuse of the effluent: method optimization. *Materials*. 7: 7349-7365.

Satheesh, A., Harihara M. 2005. Volatile Organic Compounds (VOC). Elsevier Inc. 4:450–455.

Secretaría de medio ambiente y recursos naturales - SEMARNAT. (2013). *Atmosfera. Informe de la situación del medio ambiente en México. Compendio de estadísticas ambientales, indicadores clave, de desempeño ambiental y de crecimiento verde.*
https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/pdf/Cap5_atmosfera.pdf

Silva, M., Coelho, M., Araújo O. 2002. Minimization of phenol and ammoniacal nitrogen in refinery wastewater employing biological treatment. *Engenharia Térmica*. 33-37.

Silva, M., Beauvais, L. 2010. Human health risk assessment of endosulfan. I: Toxicology and hazard identification. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 56:4-17.

Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C. and Yoon, Y., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202(1-3): 156-181.

Snow, N., Slack, G. 2002. Head-space analysis in modern gas chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 21(9-10):608–617.

Spinelli, M. 2018. Centro Científico Tecnológico CONICET Mendoza. Enciclopedia del ambiente.

<https://www.mendoza.conicet.gov.ar/portal/enciclopedia/terminos/Efluentes.htm>

Tchobanoglous, G., Stensel, H., Tsuchihashi, R., Burton, F., Abu-Orf, M., Bowden, G., Pfrang, W. 2014. *Wastewater engineering: treatment and resource recovery*. Metcalf and Eddy I AECOM.

Teixeira, C., Jardim, F. 2004. *Processos oxidativos avançados conceitos Teóricos*. Caderno temático. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. SP. pg.1-83.

The national Institute for occupational safety and health (NIOSH). 2019. *Pocket Guide to Chemical Hazards*.

Thornton, F., Nicholls, G., Rolfe, A., Mallinson, H., Spence, J. 2020. Biodegradation and fate of ethyl tert-butyl ether (ETBE) in soil and groundwater: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 391:122046

Tsao, J; Wibowo, I. 2005. A method for identifying a minimal set of test conditions in 2k experimental design. *Computers & Industrial Engineering*. 48(1):141–151.

Tuset, S. 2018. *Sistemas con reactores aeróbicos para tratar aguas residuales*. Condorchem Envitech Smart ideas for wastewater and air treatment.

WISE GUY REPORTS 2020. Disponible en: <https://www.wiseguyreports.com> (consultado 05-01-2020).

Yangali-Quintanilla, V., Maeng, S.K., Fujioka, T., Kennedy, M. and Amy, G., 2010. Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse. *Journal of Membrane Science*, 362(1-2): 334-345.