

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES

**ALTERNATIVA DE REMOCIÓN DE LOS NONILFENOL ETOXILADOS
DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES MEDIANTE UN PROCESO
ACOPLADO: FISICOQUÍMICO, OXIDACIÓN AVANZADA Y
ADSORCIÓN.**

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA

JUAN FRANCISCO VALDÉS MEJÍA

DIRIGIDA POR

DRA. LUCERO ROBLES DÁVILA

C.U. SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, AGOSTO DE 2008



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencias Ambientales

Alternativa de remoción de los nonilfenol etoxilados de aguas residuales industriales mediante un proceso acoplado: fisicoquímico, oxidación avanzada y adsorción.

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestro en Ciencias Ambientales

Presenta:

Juan Francisco Valdés Mejía

Dirigida por:

Dra. Lucero Robles Dávila

SINODALES

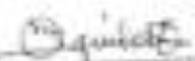
Dra. Lucero Robles Davila
Presidente

M. en C. Felipe Ortiz Arredondo
Secretario

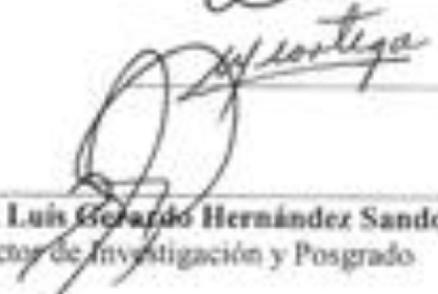
M. en C. Graciela García Barrera
Vocal

Dr. Guillermo Cabrera López
Suplente

M. en C. María Eugenia Ortega Morín
Suplente



Q. B. Magali E. Aguilar Ortiz
Director de la Facultad de Química



Dr. Luis Gerardo Hernández Sandoval
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Santiago de Querétaro, Qro.
Agosto, 2008

RESUMEN

La contaminación del agua se ha convertido en una de las principales preocupaciones en el mundo. La escasez y la mala calidad del agua ponen en peligro la salud, el bienestar social y el económico. El desarrollo tecnológico ha jugado un papel preponderante en la contaminación del agua. Productos como suavizantes, lociones limpiadoras, champús y limpiadores de aplicación doméstica e industrial contienen surfactantes. Estas sustancias son responsables del efecto limpiador en el medio que se aplique. Sin embargo, por sus características tóxicas y persistencia, estos surfactantes se han convertido en una problemática específica en el tratamiento de aguas residuales. La presencia de estos contaminantes está relacionada con altos niveles de la demanda química de oxígeno (DQO) y también de toxicidad. Los surfactantes se clasifican como: Surfactantes iónicos (catiónicos y aniónicos), No iónicos y Anfóteros. Los surfactantes no iónicos, en los últimos 40 años, han ganado importancia (al ser buenos detergentes, humectantes y emulsionantes) y por ello han acaparado el 35% del mercado mundial. Entre los principales surfactantes no iónicos se encuentran: los alcoholes lineales etoxilados, los ésteres de ácidos grasos y los alquilfenoles etoxilados. Existen investigaciones que reportan que un gramo por litro de alquilfenol etoxilados representa una DQO de 2,300 mg/l, la cual hace que este tipo de agua residual no pueda ser tratada por métodos tradicionales. Por ello, en esta investigación, se propuso un proceso acoplado: fisicoquímico, oxidación avanzada y adsorción; utilizando la DQO como parámetro de control de la presencia de los nonilfenol etoxilados. En el proceso fisicoquímico se utilizó una combinación de sulfato de aluminio con óxido de calcio; para la oxidación avanzada el reactivo Fenton y la adsorción se llevó a cabo con carbón activado. Así se disminuyó la concentración de DQO de 25000 a 180 mg/l, teniendo una remoción del 99%, valor inferior al que exige el “Reglamento para el control de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado del estado de Querétaro”. Con este resultado se abate el impacto adverso que ocasionan estos compuestos sobre el medio ambiente.

(Palabras Claves: Surfactantes no iónicos, nonilfenol etoxilados, DQO, agua residual.)

SUMMARY

The contamination of water has become one of the main concerns in the world. The shortage and bad quality of water have put in danger health, social welfare and economies. Technological development has played a preponderant role in the contamination of water. Products like softeners, cleaning lotions, shampoos and cleaners for domestic and industrial application contain surfactants. These substances are used for cleaning; due to their toxic characteristics and persistence, these surfactants have become a specific problem in waste water treatment. The presence of these polluting agents is related to the high levels of chemical demand for oxygen (DQO) and also of toxicity. The surfactants are classified as: ionic surfactants (cationic and anionic), nonionic and amphoteric. The nonionic surfactants, in the last 40 years, have gained importance (for being good detergents and moisturizing agents) and for that reason have monopolized 35% of the world-wide market. Among the main nonionic surfactants are: the linear ethoxylate alcohols, esteres of fatty acids and alkyl phenol ethoxylates. There are investigations which report that a gram per liter of alkyl phenol ethoxylate represents a DQO of 2.300 mg/l, which means that this type of waste water cannot be treated by traditional methods. For this reason, in this investigation a connected process was set forth: physico-chemical, advanced oxidation and adsorption, using the DQO as a parameter of control for the presence of nonyl phenol ethoxylate. In the physico-chemical process, an aluminum sulphate combination was used with calcium oxide; for advanced oxidation the Fenton reagent and adsorption were carried out with activated charcoal. Thus the concentration of DQO of 25000 was decreased to 180 mg/l, with a removal of 99%, a value which is inferior to the terms of the "Regulation for the control of waste water discharged into the sewage system for the state of Querétaro." With this result the adverse impact that these compounds cause on the environment, are diminished.

(Key words: Nonionic surfactants, nonyl phenol ethoxylates , DQO, waste water.)

DEDICATORIAS

A Laura,

Mi compañera y amiga, por su constante motivación, confianza y apoyo; siendo ella el motor principal y fuente de inspiración que, día tras día, impulsó la realización de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A mi Directora de Tesis, **Dra. Lucero Robles Dávila**, por brindarme su capacidad y experiencia científica, en un marco de confianza, afecto y amistad; fundamentales para la realización de esta investigación.

Al **M. en C. Felipe Ortíz Arredondo**, por sus valiosas sugerencias y aportes durante el desarrollo de este trabajo.

A la empresa **A P Resinas** por la disponibilidad del espacio y los equipos necesarios para la desarrollo de esta tesis.

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	i
SUMMARY	ii
DEDICATORIAS	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE	v
ÍNDICE DE CUADROS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
I. INTRODUCCIÓN	1
II. REVISIÓN DE LITERATURA	3
2.1. La importancia del saneamiento del agua en México	3
2.1.1. La contaminación del agua.	4
2.1.2. El origen del tratamiento del agua	5
2.1.3. Tratamiento de aguas residuales en México	5
2.1.3.1 Acciones emprendidas en materia de tratamiento	6
2.1.3.2 Calidad de los cuerpos superficiales del agua	6
2.1.4. Legislación del saneamiento del agua en México	9
2.2 Contaminación del agua residual industrial	14
2.2.1 Industrias generadoras de descargas de agua residual	15
2.2.2 Efectos de la contaminación ocasionada por aguas residuales industriales	16
2.2.3 Legislación ambiental para el control de aguas residuales industriales	17
2.3. Contaminación de aguas con surfactantes no iónicos	18
2.3.1 Los surfactantes y su clasificación	18
2.3.2 Los nonilfenol etoxilados	24
2.3.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los nonilfenol etoxilados	25

2.3.2.2	Aplicaciones de los nonilfenol etoxilados	28
2.3.2.3	Efectos adversos por la contaminación con los nonilfenol etoxilados	30
2.4.	Procesos de tratamiento de aguas residuales industriales	32
2.4.1	Criterios para la selección del proceso de tratamiento	33
2.4.2	Procesos físicos	33
2.4.2.1	Adsorción	35
2.4.3	Procesos Químicos:	39
2.4.4	Procesos Biológicos	41
2.4.5	Procesos fisicoquímicos	41
2.4.5.1	Coagulación – Floculación	42
2.4.5.2	Técnicas avanzadas de oxidación (TAO)	49
2.4.6	Procesos acoplados	55
2.4.7	Pruebas de Tratabilidad	55
2.5	Remoción de tensoativos no iónicos	56
2.5.1	Proceso de remoción de tensoactivos no iónicos	57
2.5.1.1.	Coagulación / Floculación	57
2.5.1.2.	Adsorción	58
2.5.1.3.	Reactivo Fenton (Oxidación Avanzada)	58
III.	MÉTODOLOGÍA	61
3.1.	Selección de muestra de un efluente, con contenido de nonilfenol etoxilados y la determinación de la DQO (demanda química de oxígeno) de la misma.	61
3.2.	Determinación de los parámetros de control, en el proceso fisicoquímico, para obtener la máxima remoción de la DQO.	63
3.3.	Determinación de la relación estequiométrica, del reactivo Fenton (H_2O_2 / $FeSO_4$), para disminuir a un máximo la DQO.	66
3.4.	Determinación de la concentración de carbón activado para obtener la máxima adsorción (máxima remoción de la DQO)	68

3.5. Determinación del costo por metro cúbico de agua tratada, incluyendo el manejo de la producción de lodos por el proceso acoplado (fisisicoquímico, oxidación avanzada y absorción).	71
IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES	75
4.1. Selección del lugar de muestreo del agua residual, con contenido de nonilfenol etoxilado, y resultados de la determinación de la DQO (demanda química de oxígeno).	75
4.2. Resultado del proceso fisisicoquímico para la determinación de los parámetros de control para obtener la máxima remoción de la DQO.	78
4.3. Resultados de la relación estequiométrica, del reactivo Fenton, para disminuir a un máximo la DQO.	83
4.4. Resultados de la determinación de la concentración de carbón activado para obtener la máxima adsorción (máxima remoción de la DQO).	88
4.5. Resultados del costo por metro cúbico del agua tratada, incluyendo el manejo de la producción de lodos por el proceso acoplado (fisisicoquímico, oxidación avanzada y adsorción).	96
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	100
VI. LITERATURA CITADA	102

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
2.1. Escala de clasificación de la calidad del agua, conforme a la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	7
2.2. Porcentaje de estaciones de monitoreo en cuerpos de agua superficial, ubicado en cada categoría de DQO por región administrativa, 2003	8
2.3. Descargas de aguas residuales (m ³ /s) para los diferentes giros industriales	15
2.4. Principales surfactantes no iónicos	24
2.5. Propiedades físicas de los surfacpol serie 90	26
2.6. Tabla de solubilidad de los surfacpol serie 90	27
2.7. Propiedades tensoactivas de los surfacpol serie 90	28
2.8. Aplicaciones de nonilfenol etoxilados	29
2.9. Producción de algunos productos de limpieza y de aseo personal en México para el período enero-mayo de 2004 (INEGI, 2004).	30
2.10. Tecnologías avanzadas de oxidación	50
2.11. Potencial redox de algunos agentes oxidantes	51
2.12. Oxidación Fenton de contaminantes orgánicos y efluentes industriales	53
3.1 Equipos necesarios para la implementación del sistema acoplado	72
3.2 Insumos químicos	72
4.1. Parámetros básicos de operación para el proceso de coagulación/floculación	78
4.2. Resultados obtenidos del proceso fisicoquímico: coagulación/floculación	79
4.3 Resultados del porcentaje de remoción de DQO, al aplicar el proceso fisicoquímico a diferentes muestras de agua residual	82
4.4 Resultados obtenidos en el proceso de oxidación avanzada aplicando el reactivo Fenton	84
4.5 Resultados del porcentaje de remoción de DQO al aplicar el proceso de oxidación avanzada a diferentes muestras de agua residual.	87
4.6 Resultados del porcentaje de remoción de DQO al aplicar el proceso de adsorción.	89

4.7 Resultados del porcentaje de remoción de DQO al aplicar el proceso de adsorción para diferentes muestras de agua residual.	91
4.8 Resultados del porcentaje de remoción de DQO al aplicar el proceso acoplado	95
4.9 Gasto de equipos de inversión	96
4.10 Costo del sistema del tratamiento fisicoquímico	97
4.11 Costos del sistema de tratamiento de oxidación avanzada	98
4.12 Costo del sistema de tratamiento de adsorción	98
4.13 Costo de mano de obra	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
2.1. Porcentaje de agua concesionada para usos fuera del cuerpo de agua (Acumulado a diciembre 2004)	3
2.2. Nonifenol Etoxilado o Laurato de sorbitán	18
2.3. Diagrama esquemático de una interfase aceite/agua con moléculas de surfactantes adsorbidas.	19
2.4. Fenómenos relacionados a la adsorción	20
2.5. Micela	21
2.6. La variación de la tensión superficial vs. la concentración de surfactante permite determinar la Concentración Micelar Crítica	21
2.7. Formula del surfactante aniónico	22
2.8. Formula del surfactante anfótero (Alquil Dimetil Betaína)	23
2.9. Nonifenol (p) etoxilado	24
2.10. Generación del nonifenol por trimeros de propileno	25
2.11 Mecanismo de coagulación	44
2.12 Diagrama de coagulación de sulfato de aluminio y potencial zeta	46
2.13 Equipo para la prueba de jarras	56
3.1 Planta de tratamiento de aguas de la empresa A P Resinas S.A. de C.V.	62
4.1 Lugar de muestreo	76
4.2 Resultados de la variación de la DQO durante el muestreo	76
4.3 Resultados de la variación del pH durante el muestreo	77
4.4 DQO al final del proceso fisicoquímico y el porcentaje de remoción de cada una de las pruebas seleccionadas.	80
4.5 Nivel de remoción de la DQO en el proceso fisicoquímico	81
4.6 Resultados del porcentaje de remoción de DQO, para diferentes muestras de agua residual, después del proceso fisicoquímico	82
4.7 Porcentaje de remoción de DQO utilizando diferentes relaciones estequiométrica de H_2O_2 / Fe^{2+}	85

4.8 Nivel de remoción de la DQO en el proceso de oxidación avanzada, utilizando el reactivo Fenton.	86
4.9. Resultados del porcentaje de remoción de DQO para diferentes muestras de agua residual al aplicar el proceso de oxidación avanzada	87
4.10. Resultados del porcentaje de remoción de DQO al aplicar el proceso de adsorción	89
4.11 DQO antes y al final del proceso de adsorción con carbón activado	90
4.12. Resultados del porcentaje de remoción de DQO al aplicar el proceso de adsorción para diferentes muestras de agua residual	91
4.13. Isoterma Langmuir	93
4.14. Isoterma Freundlich.	93
4.15. Resultados de la DQO para el proceso acoplado	95

I. INTRODUCCIÓN

El agua es un elemento vital para la vida e indispensable para la viabilidad y desarrollo de toda civilización; prácticamente no existe actividad alguna donde no sea requerida. Como resultado de ello, los sectores urbano, agropecuario e industrial compiten más que nunca entre sí por este recurso limitado, teniendo como consecuencia un incremento sustancial en su contaminación.

El desarrollo tecnológico ha jugado un papel preponderante en la contaminación del agua. Las necesidades actuales de las comunidades han propiciado la introducción, de manera indiscriminada, de nuevas sustancias que a la larga se convierten también en nuevos contaminantes del agua.

Productos como los suavizantes, lociones limpiadoras, champús y limpiadores de aplicación doméstica e industrial tienen algo en común: contienen surfactantes (o tensoactivos). Estas sustancias son las responsables del efecto limpiador en el medio que se aplique. Los surfactantes o tensoactivos están formados por un elemento soluble en agua, también denominado hidrófilo, y un elemento soluble en grasa o lipófilo; esta dualidad permite reducir la tensión de superficie del agua, lo que les permite penetrar en las fibras de los tejidos para desprender mejor la suciedad que se queda en la emulsión del agente limpiador. También se utilizan como agentes emulsionantes, en la fabricación de productos para el cuidado de la piel y en disolventes.

Los surfactantes se clasifican como: Surfactantes iónicos (catiónicos y aniónicos), No iónicos y Anfóteros. Los surfactantes no iónicos, en los últimos 40 años, han tomado gran importancia (por ser buenos detergentes, humectantes y emulsionantes), y como resultado de ello han acaparado el 35% del mercado mundial (Salager et al., 2004).

Los surfactantes no iónicos tienen la ventaja de que son muy estables con la mayoría de los productos químicos al no ionizarse en agua, no formar sales con iones metálicos y son igualmente efectivos en aguas blandas como duras. Además, son muy valiosos como materia prima para la formulación de muchos productos industriales, como: látex, curtido, textiles, procesos de metales, pinturas, petróleo, pulpa y papel, y limpiadores en general. Dentro de los surfactantes no iónicos sobresalen, por su amplia aplicación, los Nonilfenol Etoxilados (CES, 1993). Estos surfactantes, a pesar de ayudar a resolver una

problemática específica y satisfacer otras necesidades, son sustancias que, por sus características, proporcionan tanto al ser humano y al medio ambiente afectaciones tóxicas: tales como: problemas de bioacumulación (Vazquez et al., 2005), efectos estrogénicos (Disruptor Endócrino) (Cox, 2003), efectos cancerígenos y no mutagénicos (Stephan, 1999), toxicidad en humanos, entre las que se encuentran: Síntomas de exposición: Tos, dificultad para respirar, voz ronca, respiración corta, dolor de cabeza, náuseas, vómito, irritación severa por inhalación y absorción en piel; y efecto destructivo en tracto respiratorio, ojos y piel (Cox, 2003).

Investigaciones realizadas por Salager y Gallardo han detectado concentraciones de nonilfenol etoxilados en: aguas superficiales, aguas subterráneas, sedimentos, organismos acuáticos, aire, y alimentos humanos (Gallardo, 2005 y Salager et al., 2004).

Estos surfactantes, por sus características tóxicas y su persistencia, se han convertido en una problemática específica en el tratamiento de las aguas residuales. La presencia de estos contaminantes están relacionados con altos niveles de la demanda química de oxígeno (DQO) y de toxicidad. Se ha determinado que 1g/l de alquilfenol etoxilado tiene una DQO de 2,300 ppm de O₂ (Chiron et al., 2000), la cual hace que este tipo de agua residual no pueda ser tratada por métodos tradicionales, viéndose en la necesidad de establecer tratamientos acoplados que ayuden a disminuir su concentración en el agua y con ello reducir su efecto contaminante.

Con base en lo anterior, es de suma importancia buscar alternativas en el tratamiento del agua residual, proveniente de efluentes industriales químicos con contenido de nonilfenol etoxilados. Esta investigación propuso una alternativa de tratamiento de estos contaminantes, donde combina tres procesos: fisicoquímico, oxidación avanzada y adsorción; utilizando la demanda química de oxígeno (DQO) como parámetro de control de la presencia de los nonilfenol etoxilados y teniendo como objetivo lograr disminuir la concentración de DQO a valores por debajo de lo que exige el “Reglamento para el control de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado del estado de Querétaro” y disminuir el impacto adverso que ocasionan estos compuestos en el medio ambiente.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. La importancia del saneamiento del agua en México

En México como en todo el mundo la problemática del agua nos esta envolviendo cada vez más y es indispensables la implementación de una estrategia para su manejo, cuidado y control. Para disminuir los efectos negativos que ocasiona el agua contaminada hacia el medio ambiente.

El uso de los recursos naturales provoca un efecto sobre los ecosistemas de donde se extraen y en los ecosistemas en donde se utilizan. El caso del agua es uno de los ejemplos más claros: un mayor consumo de agua significa una mayor generación de aguas residuales.

No se sabe con exactitud cuánta agua se utiliza en el país. Sin embargo, se tienen datos de los volúmenes concesionados o asignados a los usuarios de aguas nacionales, consideradas, por lo tanto, también como las principales fuentes susceptibles de contaminación. En la Figura 2.1, se muestran el porcentaje de agua concesionada para cada sector:

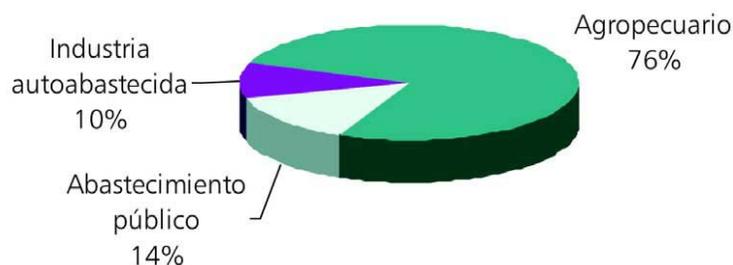


Figura 2.1. Porcentaje de agua concesionada para usos fuera del cuerpo de agua (Acumulado a diciembre 2004)

Fuente: Gerencia del Registro Público de Derechos de Agua (Repda). SGAA. CNA.2004

En México, de acuerdo a los datos reportados por la Comisión Nacional del Agua, anualmente se genera un promedio de 255 m³/s de aguas urbanas, de las cuales solo el 23.5% recibe algún tratamiento; y 258 m³/s de agua residuales industriales, de las cuales sólo el 10.6% recibe algún tratamiento específico (CNA, 2005).

2.1.1. La contaminación del agua.

La alteración parcial o total de alguna de las características naturales del agua, por su uso, son causa de contaminación de ésta. El agua es considerada contaminada, cuando ya no puede utilizarse para el uso que se le iba a dar en su estado natural.

Hay dos clases de fuentes contaminantes, fuentes puntuales y fuentes difusas. Las fuentes puntuales descargan agentes contaminantes en localizaciones específicas a través de tuberías o de alcantarillas en el agua superficial. Las fuentes difusas son las fuentes que no se pueden localizar en un sólo sitio de descarga.

La contaminación de las aguas proceden de actividades naturales o antropogénicas (provocada por el hombre). Hoy en día la más importante, sin duda, es la antropogénica. El desarrollo y la industrialización suponen un mayor uso de agua, una gran generación de residuos, muchos de los cuales van a parar a los receptores de aguas y el uso de medios de transportes fluviales y marítimos que, en muchas ocasiones, son la causa de su contaminación (Henry y Heinke, 1996; Metcalf y Eddy, 1998).

Siendo algunos de los muchos contaminantes del agua los siguientes:

- Compuestos orgánicos biodegradables
- Sustancias peligrosas
- Contaminación térmica
- Agentes tensoactivos (jabones / Detergentes)
- Partículas sólidas
- Nutrientes en exceso: eutrofización
- Gérmenes patógenos
- Sustancias radiactivas

De acuerdo al Fondo de Educación Ambiental (FEA), aunque la industria en México solamente consume el 10% del agua, este sector (principalmente el azucarero, químico, papelerero, electrónico y alimentario) es el responsable de la mayoría de la contaminación de los cuerpos de agua.

2.1.2. El origen del tratamiento del agua

En la antigüedad el agua usada era simplemente arrojada al suelo y el manejo de las excretas se efectuaba junto con la basura, en forma separada. La invención de los excusados, en el siglo XIX, cambió drásticamente esta situación y originó que la gran cantidad de agua residual generada se transportara en forma conjunta con el agua pluvial. Resultó así común el empleo de los drenajes combinados que transportaban agua contaminada a los recursos hídricos, creando problemas de contaminación y de salud. La depuración se consideró necesaria cuando se rebasó el límite de auto-depuración y hubo problemas notorios en los cuerpos receptores. Se inició a finales del Siglo XIX con bases puramente empíricas y es hasta 1930 cuando se inicia un desarrollo metódico. Entre los primeros procesos que se aplicaron destacó el filtro percolador (Biofiltros) que se pensó realizar una separación física de contaminantes y posteriormente se descubrió, en Inglaterra, su acción biológica.

Si observamos cómo fue el desarrollo del tratamiento de aguas en el mundo veremos que en 1833 en Inglaterra se construyó el sistema de canalización, y un poco más tarde en Hamburgo, Alemania, 1843, y en Kiev 1893. Y fue en Inglaterra en 1861 cuando se empezaron hacer normas para el control del tratamiento de aguas residuales. Se inició con los lechos bacterianos (filtros rociadores) y, en algún tiempo, la investigación de laboratorio imaginativa llevó a construir las unidades de lodos activados, que ahora son llamados reactores biológicos. La idea del reactor biológico por sistema aerobio empezó en 1887 pero fue hasta principios del siglo XX cuando se llevó a cabo. México entró muy tarde en el tratamiento de aguas residuales, esto fue hasta 1956.

2.1.3. Tratamiento de aguas residuales en México

La generación de las aguas residuales va en aumento día con día, por tal motivo el tratamiento de estos efluentes es muy importante para amortiguar y controlar la contaminación de los cuerpos de agua.

A continuación se explican las acciones emprendidas en materia de tratamiento de agua en México y la calidad de agua que existe en nuestro país hasta este momento.

2.1.3.1. Acciones emprendidas en materia de tratamiento

Para prevenir, controlar y abatir la contaminación de los cuerpos de agua del país, provocada por las descargas de aguas residuales generadas por las diversas actividades productivas y para incrementar la disponibilidad del agua con calidad y dar mayor sustentabilidad al recurso, en este sexenio el Gobierno Federal, a través de la CNA, ha fortalecido sus programas y creado otros nuevos, con los que proporciona apoyo técnico y económico a municipios y estados, a fin de que construyan y operen la infraestructura para el tratamiento de sus aguas residuales (CNA, 2006).

Con el tratamiento de las aguas residuales, se mejora el nivel de vida de las comunidades. Al contar éstas con mayor disponibilidad de agua con calidad, se fomenta el restablecimiento del equilibrio ecológico de sus cuerpos de agua y se reduce la incidencia de enfermedades de origen hídrico, al contribuir a crear y fortalecer un medio armónico de convivencia entre la población y la naturaleza. El agua residual tratada se destina al uso agrícola y a la actividad industrial, liberando importantes volúmenes de agua de primer uso en beneficio de la población nacional. Los beneficios de contar con agua de calidad, proporcionada a través de su tratamiento, son innumerables; además de que, con ello, se fomenta la cultura en el cumplimiento de la ley.

Se debe continuar con la depuración del inventario y la inclusión de todos los sistemas que tratan aguas residuales industriales, independientemente de quién las haya construido, de quién las opera y del uso final que tenga el agua tratada, esto con el propósito de conocer en forma global el nivel y la capacidad de tratamiento de las aguas residuales de origen industrial. No se registran las plantas de tratamiento de servicios como son las de hoteles, centros comerciales, hospitales y escuelas (CNA, 2006). Se ha iniciado la organización de líneas y acciones tendientes al reuso de efluentes industriales generados por ingenios azucareros en el riego de cultivos en el estado de Veracruz. Al respecto se han sostenido pláticas con la organización de productores correspondiente para fijar las directrices de trabajo (CNA, 2006).

2.1.3.2. Calidad de los cuerpos superficiales del agua

La CNA (Comisión Nacional del Agua), como responsable de administrar y controlar este vital líquido, desde 1973 estableció la Red Nacional de Monitoreo (RNM),

realizando una medición sistemática a la calidad de los cuerpos de agua superficiales en toda la república mexicana, clasificados en 12 regiones administrativas, con el propósito de generar una base de datos que nos permita un mejor control y la preservación de su calidad.

Para la evaluación de la calidad del agua, actualmente la CNA está utilizando dos parámetros indicadores: la Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Ambos parámetros determinan la calidad del agua con respecto a los contaminantes orgánicos y la contaminación química respectivamente. Estos parámetros se analizan tanto para aguas residuales municipales como aguas residuales industriales o cualquier cuerpo superficial del agua.

Estos parámetros permiten reconocer gradientes que van desde una condición relativamente natural o sin influencia de la actividad humana hasta agua que muestra indicios o aportaciones importantes de descargas de aguas residuales municipales y no municipales. En el Cuadro 2.1 se muestra la escala de clasificación de la calidad del agua, conforme a la DQO.

Cuadro 2.1. Escala de clasificación de la calidad del agua, conforme a la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

DQO	Criterio	Descripción
Menor o igual a 10 ppm	Excelente	No contaminada
Mayor a 10 ppm y menor o igual a 20 ppm	Buena calidad	Aguas superficiales con bajo contenido de materia orgánica biodegradable y no biodegradable
Mayor de 20 ppm y menor o igual a 40 ppm	Aceptable	Con indicio de contaminación. Aguas superficiales con capacidad de auto-depuración o con descargas de aguas residuales tratadas biológicamente
Mayor de 40 ppm y menor o igual a 200 ppm	Contaminada	Aguas superficiales con descargas de aguas residuales crudas, principalmente de origen municipal
Mayor a 200 ppm	Fuertemente contaminada	Aguas superficiales con fuerte impacto de descargas de aguas residuales crudas municipales y no municipales

Fuente: Gerencia de Saneamiento y Calidad del Agua. CNA, 2004.

La evaluación de la calidad del agua en el año 2003 para la DQO, se realizó con 309 estaciones de monitoreo a nivel nacional, de las cuales se cuenta con información para este parámetro. En el Cuadro 2.2. muestra que en la región administrativa VIII, Lerma-Santiago- Pacífico, a la que pertenece el estado de Querétaro, solamente el 10% del agua se encuentra en excelente calidad lo que indica que el 90% restante del agua superficial presenta un nivel de contaminación.

Cuadro 2.2. Porcentaje de estaciones de monitoreo en cuerpos de agua superficial, ubicado en cada categoría de DQO por región administrativa, 2003

Región administrativa		Excelente	Buena	Aceptable	Contaminada	Fuertemente contaminada
I	Península de baja California	12.4	18.8	0	56.3	12.5
II	Noroeste	nd	nd	nd	nd	nd
III	Pacífico Norte	33.3	9.5	23.8	28.6	4.8
IV	Balsas	10.7	25	7.1	35.7	21.5
V	Pacífico Sur	20	40	40	0	0
VI	Río Bravo	34.6	42.3	19.2	3.9	0
VII	Cuencas Centrales del Norte	29.4	35.3	35.3	0	0
VIII	Lerma-Santiago-Pacífico	10	17.8	22.2	35.6	14.4
IX	Golfo Norte	53.3	17.8	22.2	4.4	2.3
X	Golfo Centro	33.3	33.3	25	8.4	0
XI	Frontera Sur	66.6	22.2	5.6	0	5.6
XII	Península de Yucatán	79.9	6.7	6.7	6.7	0
XIII	Aguas del Valle de México y Sistema Cutzamala	6.2	12.5	12.5	6.3	62.5

Fuente: Gerencia de Saneamiento y Calidad del Agua. CNA.

Nota: nd: dato no disponible.

Es muy importante sumar esfuerzos en educación ambiental para crear conciencia ecológica en la población y ayudar a mantener ríos, cauces y cuerpos superficiales de agua, sin basura y protegerlos de toda contaminación.

2.1.4. Legislación del saneamiento del agua en México

La legislación en México establece los criterios para la medición, inspección y control de la contaminación de los cuerpos de agua, con el propósito de verificar el cumplimiento y el nivel de saneamiento de estas. Existen varias leyes entre las que se encuentran:

- Ley Orgánica de la Administración Pública Federal
- Ley de Aguas Nacionales
- Ley Federal de Procedimiento Administrativo
- Ley General de Bienes Nacionales
- Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente
- Ley Federal sobre Metrología y Normalización
- Reglamento de la LAN e interior de la SEMARNAT
- Normas oficiales mexicanas: NOM y NMX

En general es la Comisión Nacional del Agua (CNA) la encargada de verificar el cumplimiento de dichas Normas. A continuación, se presentan los ocho objetivos del Programa Nacional Hídrico 2007-2012, así como las sesenta y cinco estrategias asociadas para su cumplimiento.

1. Mejorar la productividad del agua en el sector agrícola.
 - Modernizar la infraestructura hidroagrícola y tecnificar las superficies agrícolas en coordinación con usuarios y autoridades locales.
 - Incentivar el intercambio de agua de primer uso por agua residual tratada.
 - Promover que los volúmenes concesionados estén acorde con la disponibilidad sustentable de las fuentes de abastecimiento.

- Mantener en condiciones adecuadas de funcionamiento las presas administradas por la Conagua.
- Impulsar el desarrollo y consolidación de las organizaciones de usuarios agrícolas.
- Promover la reconversión de cultivos en función de la disponibilidad de agua y propiciar su valoración económica en el riego.
- Ampliar la frontera agrícola de riego y temporal tecnificado en zonas con disponibilidad de agua previo ordenamiento territorial.

2. Incrementar el acceso y calidad de los servicios de agua potable, alcantarillado y saneamiento.

- Fortalecer el desarrollo técnico y la autosuficiencia financiera de los organismos operadores del país, a través de la aplicación de programas y acciones que impulsen el incremento en su eficiencia global y la prestación de mejores servicios.
- Tratar las aguas residuales generadas y fomentar su reúso e intercambio.
- Incrementar la cobertura de los servicios de agua potable y alcantarillado en el país, induciendo la sostenibilidad de los servicios.
- Incrementar la cobertura de los servicios de agua potable y alcantarillado en las comunidades rurales, induciendo la sostenibilidad de los servicios.
- Incrementar la cobertura de los servicios de agua potable y alcantarillado en las comunidades urbanas, induciendo la sostenibilidad de los servicios.
- Mejorar la calidad del agua suministrada a las poblaciones.

3. Promover el manejo integrado y sustentable del agua en cuencas y acuíferos.

- Propiciar el equilibrio de las cuencas y acuíferos sobreexplotados.
- Consolidar a la calidad del agua en la Gestión Integrada del Recurso Hídrico.
- Desarrollar los incentivos e instrumentos económicos que propicien la preservación de ríos, lagos, humedales, cuencas, acuíferos y costas del país.

- Consolidar un sistema integral de medición de las diferentes componentes del ciclo hidrológico.
 - Normar y promover la recarga de acuíferos.
 - Publicar la disponibilidad de agua en los acuíferos y cuencas del país.
 - Fomentar las acciones encaminadas a reducir la demanda de agua.
 - Reglamentar el uso del agua en las principales cuencas y acuíferos del país.
 - Elaborar y publicar los estudios de clasificación de cuerpos nacionales de atención prioritaria.
 - Posicionar al agua y al ordenamiento territorial como elementos clave en el desarrollo del país.
 - Eficientar la operación y manejo de los sistemas de presas del país.
 - Consolidar los esquemas de cooperación que permitan lograr el manejo sustentable del agua en cuencas transfronterizas conforme a su reglamentación.
 - Promover la elaboración del inventario nacional de humedales.
 - Institucionalizar el proceso de planeación, programación, presupuestación y la aplicación obligatoria de los programas hídricos por cuencas prioritarias.
 - Propiciar la preservación de los ecosistemas del país procurando mantener en los cauces los volúmenes que se requieren.

4. Mejorar el desarrollo técnico, administrativo y financiero del sector hidráulico

- Incrementar los recursos presupuestales y financieros públicos y privados, y mejorar su distribución y aplicación en los proyectos de inversión del sector hidráulico.
 - Mejorar la competitividad institucional mediante el fortalecimiento de la capacidad administrativa, financiera y tecnológica en todas las áreas de la Comisión Nacional del Agua.
 - Consolidar la investigación aplicada y la transferencia tecnológica.
 - Impulsar el proceso de descentralización de funciones, programas y recursos que realiza la federación hacia los estados, municipios y usuarios para lograr un mejor manejo del agua.

- Promover el cumplimiento del marco jurídico existente e impulsar el desarrollo de instrumentos que fortalezcan el buen uso y manejo sustentable del agua.
- Mejorar el sistema de información estratégica e indicadores del sector hidráulico.
- Participar en las deliberaciones y acciones en relación con el agua en el concierto internacional.

5. Consolidar la participación de los usuarios y la sociedad organizada en el manejo del agua y promover la cultura de su buen uso.

- Crear conciencia entre la población sobre la necesidad del pago y uso responsable y eficiente del agua.
- Informar oportuna y eficazmente a la población sobre la escasez del agua, los costos de proveerla, su uso responsable y su valor económico, sanitario, social y ambiental.
- Impulsar programas de educación y comunicación para promover la cultura del agua.
- Posicionar el tema del agua como un recurso estratégico y de seguridad nacional.
- Consolidar la autonomía de gestión de los Consejos de Cuenca.
- Consolidar la autonomía de gestión de los Órganos Auxiliares de los Consejos de Cuenca.
- Impulsar el desarrollo institucional de las dependencias y organismos que participan en el manejo del agua.
- Consolidar la operación del Consejo Consultivo del Agua y del Comité Mexicano para el Uso Sustentable del Agua.
- Apoyar a los sectores vulnerables (mujeres, jóvenes, indígenas, adultos mayores y personas con capacidades distintas) de la sociedad en el acceso y toma de decisiones en torno al recurso.

6. Prevenir los riesgos derivados de fenómenos meteorológicos e hidrometeorológicos y atender sus efectos.

- Promover la reubicación de asentamientos humanos ubicados en zonas de riesgo.
- Proporcionar al Sistema Nacional de Protección Civil y a la población, información oportuna y confiable sobre la ocurrencia y evolución de los eventos meteorológicos e hidrometeorológicos severos.
 - Transformar, renovar y modernizar el Servicio Meteorológico Nacional y ampliar su cobertura de monitoreo.
 - Coadyuvar en el restablecimiento de los servicios de agua potable, alcantarillado y saneamiento a la población en situaciones de emergencia
 - Implantar las acciones de restauración y preservación en las partes altas de las cuencas, a fin de reducir escurrimientos y posibles afectaciones.
 - Realizar las acciones preventivas que permitan enfrentar en mejor forma los fenómenos hidrometeorológicos.
 - Mantener, conservar y ampliar la infraestructura hidráulica para la protección de centros de población y áreas productivas.
 - Promover programas de ordenamiento ecológico territorial en regiones que se encuentren en riesgo por eventos hidrometeorológicos.
 - Formular planes de prevención que permitan enfrentar en mejores condiciones los periodos de sequía y apoyar su implementación.
 - Fomentar en la población una cultura de prevención y atención de emergencias que incluyan información sobre las causas y efectos del cambio climático.

7. Evaluar los efectos del cambio climático en el ciclo hidrológico.

- Evaluar los efectos del cambio climático en las variables del ciclo hidrológico.
 - Medir y evaluar los parámetros que inciden en el cambio climático.
 - Promover y apoyar la investigación, el desarrollo y la transferencia tecnológica, en materia de medidas de adaptación ante el cambio climático.

8. Crear una cultura contributiva y de cumplimiento a la Ley de Aguas Nacionales en materia administrativa:

- Establecer los mecanismos para llevar a cabo la medición de las aguas nacionales.
- Actualizar periódicamente los padrones de usuarios y contribuyentes de aguas nacionales.
- Revisar los esquemas recaudatorios en materia de aguas nacionales y particularmente de descargas de aguas residuales, para contribuir al saneamiento de las cuencas y acuíferos.
- Fortalecer la aplicación de los mecanismos de control previstos en la Ley y vigilar la adecuada utilización de las asignaciones y concesiones de aguas nacionales y permisos de descargas de aguas residuales para propiciar un adecuado manejo y preservación del agua.
- Incrementar la presencia fiscal y administrativa entre contribuyentes de aguas nacionales y sus bienes públicos inherentes, mediante la práctica de visitas domiciliarias, además de las revisiones fiscales de gabinete que se practican.
- Establecer mecanismos y herramientas de orientación y asistencia al contribuyente de aguas nacionales y sus bienes públicos inherentes.
- Lograr una adecuada coordinación entre las instituciones relacionadas con las obligaciones fiscales de los contribuyentes.
- Impulsar campañas para mejorar el cumplimiento de las obligaciones fiscales y administrativas de los usuarios y contribuyentes de aguas nacionales.

2.2 Contaminación del agua residual industrial

Las descargas de agua residual industrial en nuestro país son una fuente muy importante de contaminación de los cuerpos superficiales del agua. A continuación se dará una descripción breve de las industrias que más utilizan agua y por ende las que más contaminan, también se describirá los efectos que ocasionan estos tipos de efluentes y

finalmente se mencionará la legislación que regula las descargas de aguas residuales de la industria.

2.2.1 Industrias generadoras de descargas de agua residual

En México se generan un promedio de 258 m³/s de agua residuales del sector industrial, de las cuales solo son tratadas aproximadamente el 10.6 % de ella (CNA, 2005).

Los giros industriales con mayores cargas contaminantes a cuerpos receptores son los que se muestran en la Cuadro 2.3.

Cuadro 2.3. Descargas de aguas residuales (m³/s) para los diferentes giros industriales

Giro industrial	Descarga de aguas residuales (m³/s)
Acuacultura	67.6
Azúcar	45.9
Petrolera	11.4
Servicios	10.3
Química	6.9
Celulosa y Papel	5.5
Agropecuaria	3.2
Alimenticia	3
Cerveza y Malta	1.6
Minera	0.8
Textil	0.7
Destilería y Vitivinicultura	0.4
Beneficio del Café	0.3
Curtiduría	0.1
Otros Giros*	12.9

Fuente: Inventario Nacional de Descargas de Aguas Residuales. Gerencia de Saneamiento y Calidad del Agua, CNA

En la cuadro 2.3. Se observa la descarga de agua residual en m³/s para los diferentes giros industriales. En el se puede observar que la industria química ocupa el

quinto lugar con $6.9 \text{ m}^3/\text{s}$, de descargas de aguas residuales en el país. Se hace esta señalización debido a que esta investigación propone una alternativa de tratamiento para el agua residual industrial, generada en la industria química.

2.2.2 Efectos de la contaminación ocasionada por aguas residuales industriales

Las descargas de aguas residuales industriales, por los materiales que ahí se producen y los químicos que ahí se utilizan, ocasionan efectos adversos en los cuerpos de agua en que se depositan.

Los efectos de la contaminación del agua incluyen los que afectan a la salud humana. La presencia de nitratos (sales del ácido nítrico) en el agua potable puede producir una enfermedad infantil que en ocasiones es mortal. El cadmio presente en el agua y procedente de los vertidos industriales, de tuberías galvanizadas deterioradas, o de los fertilizantes derivados del cieno o lodo puede ser absorbido por las cosechas; de ser ingerido en cantidad suficiente, el metal puede producir un trastorno diarreico agudo, así como lesiones en el hígado y los riñones. Hace tiempo que se conoce o se sospecha de la peligrosidad de sustancias inorgánicas, como el mercurio, el arsénico y el plomo.

Los lagos, charcas, lagunas y embalses, son especialmente vulnerables a la contaminación. En este caso, el problema más común es la eutrofización, que se produce cuando el agua se enriquece de modo artificial con nutrientes, lo que produce un crecimiento anormal de las plantas. Los fertilizantes químicos arrastrados por el agua desde los campos de cultivo contribuyen en gran medida a este proceso. El proceso de eutrofización puede ocasionar problemas tales como mal sabor y olor del agua, y un cúmulo de algas o verdín que puede resultar estéticamente poco agradable; así como un crecimiento denso de las plantas con raíces, el agotamiento del oxígeno en las aguas más profundas, la acumulación de sedimentos en el fondo de los lagos y otros cambios químicos tales como la precipitación del carbonato de calcio en las aguas duras. Otro problema cada vez más preocupante es la lluvia ácida, que ha dejado muchos lagos del norte y el este de Europa y del noreste de Norteamérica totalmente desprovistos de vida (Acosta , 1999).

En resumen los efectos son muy diversos y dependen del elemento contaminante. Pero entre los más visibles podemos nombrar:

- disminución y/o desaparición de la vida acuática;
- incremento de enfermedades hídricas (como: cólera, parasitosis, diarreas, hepatitis, fiebre tifoidea) o aparición de nuevas;
- deterioro de la calidad de un curso de agua con fines recreativos (natación, buceo, pesca, navegación, etc.);
- ruptura del equilibrio ecológico (al desaparecer especies que servían de alimento a otras);
- costos elevados para potabilizar el agua.

2.2.3 Legislación ambiental para el control de aguas residuales industriales

La mayoría de los cuerpos de agua superficial del país reciben descargas de aguas residuales de tipo doméstico, industrial, agrícola o pecuario, sin tratamiento alguno, lo que ha provocado grados variables de contaminación que limitan el uso directo del agua.

La calidad del agua es el conjunto de determinaciones analíticas cuantitativas y cualitativas de parámetros físicos, químicos, biológicos y microbiológicos, respecto de los niveles máximos permitidos marcados por la ley.

La administración de la calidad del agua residual industrial esta regulada por la siguiente normatividad (CNA 2005 y Sombra de Arteaga, 1996):

- NOM-001-ECOL-1996.- Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas nacionales (DOF 6/enero/1997).
- NOM-002-ECOL-1996.- Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (DOF 3/junio/1998).
- NOM-003-ECOL-1997.- Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se rehúsen en servicios al público (DOF 21/septiembre/1998).

- Reglamento para el control de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado del estado de Querétaro (POE 4/abril/1996).
- Lineamiento de calidad del agua de la Ley Federal de Derechos en Materia de Agua, Artículo 224 fracción V (DOF 31/diciembre/2001).

2.3. Contaminación de aguas con surfactantes no iónicos

Es de destacar que en la actualidad el 89.4% (CNA, 2005) del agua residual industrial que se genera en nuestro país no recibe ningún tratamiento. La industria química ocupa el quinto lugar en la descarga de agua residual y además presenta un impacto contaminante muy variado en las aguas, dependiendo del sector de que se trate:

- Sector de ligeros: Medicamentos y tinturas
- Sector de inorgánicos: Sustancias inorgánicas y agroquímicos.
- Sector de orgánicos: Plásticos, pinturas, nylon y solventes orgánicos.

Dentro del sector orgánico se utilizan los surfactantes no iónicos. La mayor parte de los surfactantes no iónicos consisten en alcoholes alifáticos etoxilados (AEOs), alquilfenol etoxilado (APEOs), octilfenol polietoxilado (OPEOs) y el nonilfenol polietoxilado (NPEOs), siendo éste de mayor importancia del grupo (ver Figura 2.2), acaparando un 80% del mercado mundial; en cambio el OPEOs ocupa sólo un 20 % (Itria et al., 2002 y Warhurst, 1995).

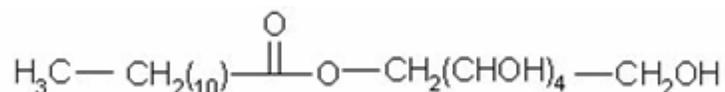


Figura 2.2. Nonifenol Etoxilado o Laurato de sorbitán

2.3.1 Los surfactantes y su clasificación

“Surfactante”, es un termino que normalmente se utiliza para designar en forma abreviada los “Compuestos con Actividad Interfacial”. Químicamente, los surfactantes se

caracterizan por tener una estructura molecular que contiene un grupo que posee poca atracción, o antipatía por el solvente, conocido como grupo hidrofóbico, junto a otro grupo que tiene fuerte atracción, o apetencia por el solvente, llamado el grupo lipofóbico (Rivas y Gutiérrez, 1999). Si el solvente es el agua, estos grupos se conocen como las porciones hidrofobias e hidrofílicas del surfactante. Normalmente, el grupo hidrofóbico es una cadena de carbonos lineal o ramificada, mientras que la porción hidrofílica es un grupo con cierto carácter polar (ver Figura 2.3).

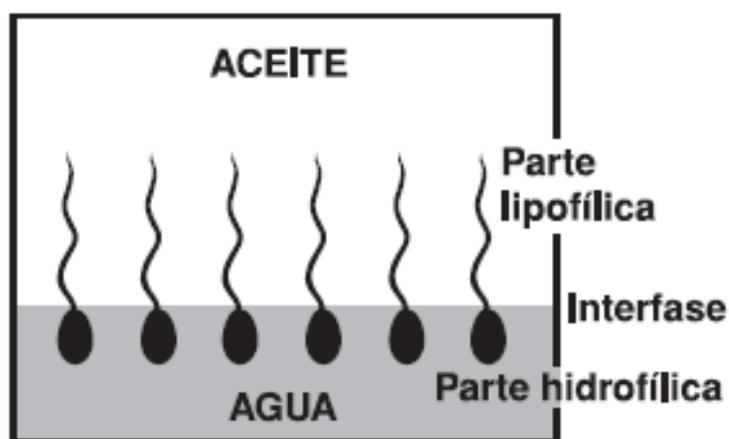


Figura 2.3. Diagrama esquemático de una interfase aceite/agua con moléculas de surfactantes adsorbidas. (Rivas et al, 1999)

Cuando se examina una superficie o una interfase, es decir, el límite entre dos sustancias inmiscibles, hay una fuerte probabilidad de encontrar un fenómeno interfacial en donde entre en juego los surfactantes. A excepción del poder bactericida de ciertos surfactantes, que aún no ha comprobado con cierta seguridad, las propiedades y uso de los surfactantes proviene de dos propiedades fundamentales de estas sustancias: su capacidad de adsorberse a las interfases y la tendencia a asociarse para formar otras estructuras organizadas (Salager et al., 1992).

Los surfactantes por la existencia en su estructura molecular de una parte hidrofílica (grupo polar) y una parte lipofílica (grupo apolar), no pueden satisfacer su doble afinidad, ni en un solvente polar, ni en un solvente orgánico. Cuando una molécula de surfactante se coloca en una interfase agua-aire ó agua-aceite, ella puede orientarse de

manera que el grupo polar esté en el agua, mientras que el grupo apolar este fuera del agua, en el aire o el aceite. La transferencia desde el seno de una fase acuosa a la interfase, se llama **adsorción** (Figura 2.4). La adsorción en una superficie gas-líquido o líquido-líquido produce en general una reducción de la tensión superficial o interfacial, de ahí el nombre con que también se le conoce a los surfactantes, “Tensoactivos”. La disminución de la tensión superficial favorece la deformación y la ruptura de una interfase. La adsorción de surfactantes en las interfase puede modificar los equilibrios trifásicos sólido-fluido-fluido y conducir a la extensión en forma de una monocapa o al cambio de mojabilidad de una superficie, fenómeno utilizado la hidrofiliación y la hidrofobación, flotación, el secado, la lubricación y la detergencia, etc.

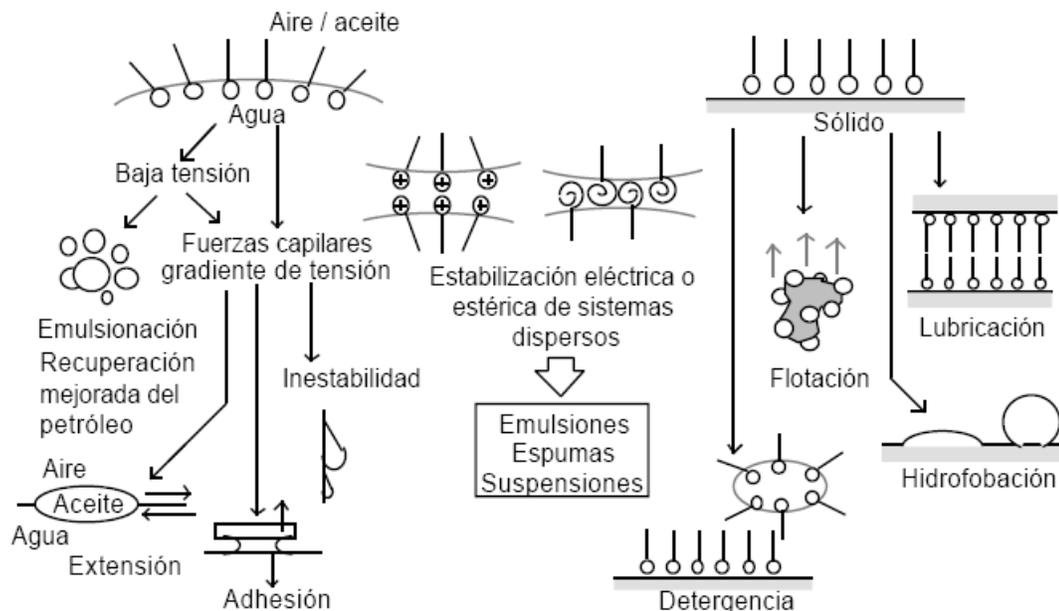


Figura 2.4. Fenómenos relacionados a la adsorción

Cuando a una solución (acuosa por ejemplo) se le añade cada vez más surfactante, este comienza por adsorberse a las interfases disponibles, luego su concentración en forma monomolecular aumenta hasta que se forman las primeras micelas. La micela es un polímero de asociación en el cual el surfactante alcanza una posición favorable (Figura 2.5). La micelización es entonces un tipo de microprecipitación en la cual el surfactante se sustrae parcialmente de la fase acuosa. La analogía con un fenómeno de precipitación está

reforzada por el hecho de que la micelización se produce a una concentración particular (llamada "concentración micelar crítica" o CMC).

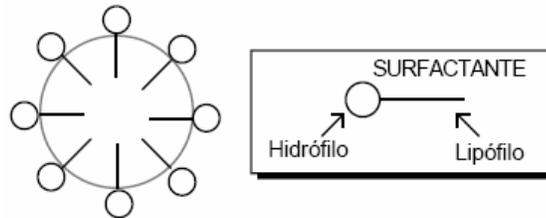


Figura 2.5. Micela

La variación en la tensión superficial en función de la concentración del surfactante se puede observar en la figura 2.6. A partir del valor que corresponde al agua pura (72 mN/m ó dina/cm), se observa una disminución de la tensión superficial con el aumento de concentración de surfactante; en esta primera zona (I), la gran mayoría de las moléculas de surfactante se adsorben en la superficie agua-aire, y la concentración superficial crece rápidamente, a partir de un cierto valor, la superficie está ocupada por una capa monomolecular de surfactante, y la tensión interfacial decrece linealmente con el logaritmo de la concentración; según la isoterma de Gibbs, esto indica que la concentración superficial permanece constante. En esta segunda zona (II) la superficie es por lo tanto saturada y las moléculas de surfactante que se añaden deben solubilizarse en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético, por la presencia del grupo no polar (Salager et al., 1993).

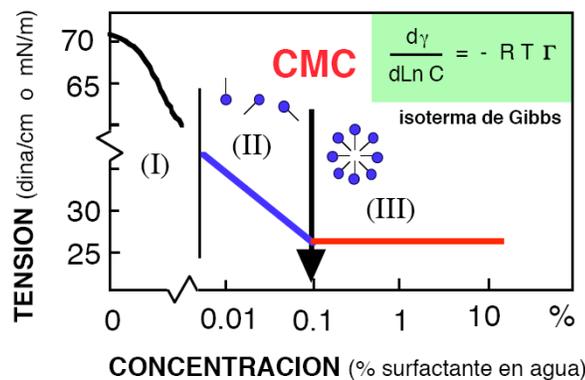


Figura 2.6. La variación de la tensión superficial vs. la concentración de surfactante permite determinar la Concentración Micelar Crítica

La clasificación de los surfactantes o tensoactivos se fundamenta en su poder de disociación en presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas. Pueden ser : iónicos o no-iónicos; y dentro de los iónicos según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie serán: aniónicos, catiónicos y anfóteros.

Los iónicos, con fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia los dipolos del agua puede arrastrar consigo a las soluciones de cadenas de hidrocarburos, por ejemplo el ácido palmítico, prácticamente no ionizable es insoluble, mientras que el palmitato sódico es soluble completamente ionizado.

Dentro de los que se ionizan en agua, se encuentran:

Los tensoactivos Aniónicos. En solución se ionizan, pero considerando el comportamiento de sus grupos en solución, el grupo hidrófobo queda cargado negativamente (ver Figura 2.7).

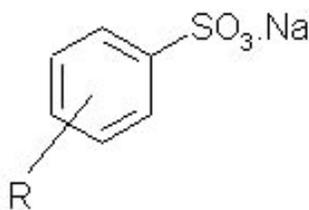


Figura 2.7. Formula del surfactante aniónico

Están constituidos por una cadena alquílica lineal o ramificada que va de 10 a 14 átomos de carbono, y en su extremo polar de la molécula se encuentra un anión. Representantes de este grupo son derivados del ión sulfato o de sulfonatos como es el dodecil sulfato de sodio o dodecil bencen sulfonato de sodio.

Los Tensoactivos Catiónicos. Son aquellos que en solución forman iones, resultando cargado positivamente el grupo hidrófobo de la molécula. Como representante de este grupo se encuentra el Bromuro de Cetil Amonio; en general, son compuestos cuaternarios de amonio o una amina grasa en medio ácido

Los Tensoactivos Anfóteros ó anfotéricos. Como su nombre lo indica, actúan dependiendo del medio en que se encuentren, en medio básico son aniónicos y en medio ácido son catiónicos (ver Figura 2.8).

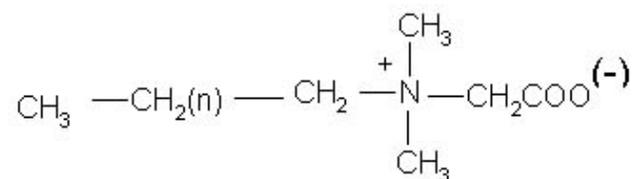


Figura 2.8. Formula del surfactante anfótero (Alquil Dimetil Betaína)

Tensoactivos No-iónicos. Los surfactantes o tensoactivos no-iónicos son aquellos que con ionizarse, se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles (hidrófilos) tales como enlace tipo éter ó grupos hidroxilos en su molécula. Como representantes están los alcoholes grasos o fenoles a los que se les agregan una o varias moléculas de óxido de etileno; ejemplo de ellos el nonilfenol etoxilado o el nonanol etoxilado (Figura 2.2).

Las propiedades generales y comportamiento de los agentes tensoactivos se deben al carácter dual de sus moléculas (grupo hidrófilo y lipófilo); es así como el antagonismo entre estas dos secciones de su molécula y el equilibrio entre ellas es la que dá al compuesto sus propiedades activas de superficie.

En los años recientes los surfactantes no iónicos han tenido cada vez más importancia; siendo muy buenos detergentes humectantes y emulsionantes. Algunos de ellos tienen excelentes propiedades espumantes. Existen diferentes tipos de surfactantes no iónicos (Cuadro 2.4), pero en el mercado está dominado (70%) por los derivados de una cadena polióxido de etileno sobre un grupo hidrófilo o aminas, de los cuales con un 20% sobresalen los nonilfenol etoxilados (Salager et al., 2004).

Cuadro 2.4. Principales surfactantes no iónicos

Tipos de Surfactantes no iónicos	% Total
Alcoholes lineales etoxilados	40
Alquil fenoles etoxilados	20
Esteres de ácidos grasos	20
Derivados de aminas y amidas	10

Fuente: Salager y Scorzza, 2004.

2.3.2 Los nonilfenol etoxilados

Los nonilfenol etoxilado (alquifenoles etoxilados) son compuestos aromáticos que consisten de un anillo fenólico que contiene un radical alquilo unido a una cadena lateral de grupo etoxilo, cuya longitud puede variar de entre 1 y 50 grupos etoxilos (ver Figura 2.9)

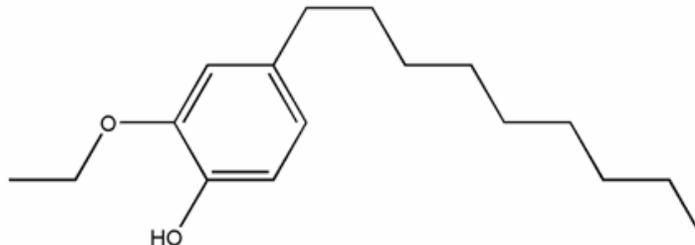


Figura 2.9. Nonifenol (p) etoxilado

Los nonilfenol etoxilados se producen por dos métodos, dependiendo el tipo de materia prima; El primero consiste en producir cloroparafinas en los que el átomo de cloro esta distribuido de forma aleatoria, para posteriormente reaccionarlo con el fenol en presencia del catalizador Friedel-Crafts, obteniendo el alquil fenol.

La otra vía usando un trimero o tetramero de propileno para producir alquil fenoles altamente ramificados de tipo nonil, dodecil y octal. La reacción del dimero de

isobutileno con fenol produce un ter-octil fenol (la base de los surfactantes TRITON X (Figura 2.10). La etoxilación del alquilfenol se realiza a 150 -200°C con una presión de óxido de etileno de 1.5 a 5 atmósferas y en presencia de 0.5 – 1 % de catalizador alcalino (KOH) (Salager et al., 2004).

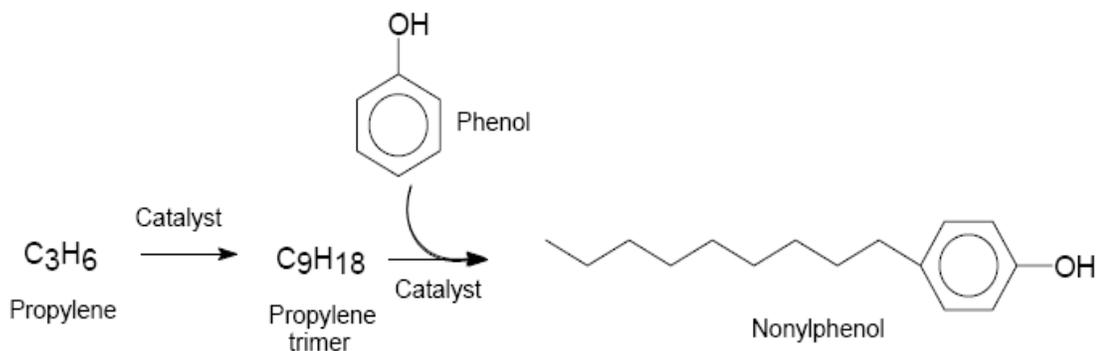


Figura 2.10. Generación del nonilfenol por trimeros de propileno

2.3.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los nonilfenol etoxilados

Los nonilfenol etoxilados o surfactantes no iónicos son el producto de la condensación del nonilfenol y oxido de etileno, su estructura química muestra una parte lipofílica y una parte hidrofílica, es decir una parte insoluble en agua y otra soluble a ella. La proporción en que se condensan el nonilfenol y el oxido de etileno es muy importante, ya que los cambios en el balance hidrofílico-lipofílico producen variaciones importantes en la humectación, detergencia, emulsionabilidad, solubilidad, y espuma, entre otras (Surfactol, s/f).

Los nonilfenol no se ionizan en agua, de ahí que sean compuestos no iónicos, por tal razón no pueden formarse sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en aguas blandas y duras. Las propiedades físicas de estos materiales varían dependiendo del grado de etoxilación encontrado, desde líquidos ligeramente viscosos hasta ceras de bajo punto de fusión como se puede observar en el Cuadro 2.5.

Cuadro 2.5. Propiedades físicas de los surfacpol serie 90

Surfacpol	# Moles aprox.	Apariencia a 25°C	Gravedad Específica	Viscosidad cpsa 25°C			Punto de Inflamación °C	Punto de Congelación °C	Valor HLB	Índice de Refracción a 25°C
				Sol. al 30%	Conc.	Sol. al 80%				
901	1	Líquido claro	0.948		520 - 650		180	0	3.8	1.5090
904	4	Líquido claro	1.02		220 - 380		235	40	9.0	1.4975
905	5	Líquido claro	1.03		220 - 350		247	37	10.0	1.4938
906	6	Líquido claro	1.04		220- 300		265	38	11.0	1.4922
907	7	Líquido claro	1.05		220- 300		286	30	11.6	1.4908
908	8	Líquido claro	1.05	740	220- 300	Gel	290	30	12.3	1.4880
909	9	Líquido claro	1.06	470	220- 300	390	294	1	12.8	1.4844
N-10	10	Líquido claro	1.06	370	250 -320	470	294	5- 7	13.3	1.4875
9010	10.5	Líquido claro	1.06	280	250 - 320	400	294	5 - 7	13.5	1.4872
9013	13	Líquido Opalescente	1.07	70	300 - 480	430	294	19 - 21	14.4	1.4842
9015	15	Pasta suave	1.08	120	300 - 480	400	296	22	15.0	1.4815 / 30°C
9020	20	Sólido ceroso	1.13 40°/20°C	90	Sólido	480	276	31	16.0	1.4720 / 40°C
9030	30	Sólido ceroso	1.17 40°/20°C	160	Sólido	525	276	40	17.0	1.4690 / 50°C

La solubilidad depende no solamente del solvente empleado, sino también de la concentración del tensoactivo, temperatura del sistema, etc. La nonilfenol etoxilados con un contenido menor de oxido de etileno son solubles o dispersables en aceites minerales y solventes inmiscibles en agua. La solubilidad en agua es el resultado de la hidratación de

las uniones éter en la cadena polixietilénica; al incrementar la temperatura las fuerzas de hidratación se reducen y como resultado se obtiene el punto de enturbiamiento (la solución cambia de transparente a nebulosa). Cuando se desee una disolución acuosa es necesario adicionarlo lentamente al agua, preferentemente caliente, a una temperatura inferior del punto de enturbiamiento y con buena agitación. En el Cuadro 2.6 se muestra el grado de solubilidad de los surfacpol serie 90.

Cuadro 2.6. Tabla de solubilidad de los surfacpol serie 90

Surfacpol	SOLVENTES												
	Aceite mineral Blanco	Kerosina deodorizada	Solvente Stoddard	Aceite de maiz	Nafta aromática	Xileno	Eter butílico	Ftalato de butilo	Percloroetileno	Dicloro de etileno	Etanol	Etilenglicol	Agua
901	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	I	I
904	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	I	I
905	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	I	I
906	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	I	D
907	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	D
908	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
909	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
N-10	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S
9010	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S
9013	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S
9015	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S
9020	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S
9030	I	I	I	I	I	S	S	I	I	S	S	S	S

Fuente: Soto et al., 1991; CES, 1993; Chrostowski, 2002

Los nonilfenol etoxilados presentan importantes propiedades modificadoras de la tensión superficial e interfacial, que se muestran en el Cuadro 2.7.

Cuadro 2.7. Propiedades tensoactivas de los surfacpol serie 90

Surfacpol	Tiempo de humectación draves al 0.1% y a 25°C	Tensión superficial al 0.1% @ 25°C (Dinas / cm)			Tensión interfacial al 0.1% y a 25°C Dinas / cm	Altura de espuma al 0.1% y a 25°C (1)	
		Solución alcalina NaOH (4%)	Agua Destilada	Sol. Ácida H ₂ SO ₄ (5%)		mm.	mm.
						Iniciales	a 5 min.
901	Insolubles		Insolubles		Insoluble		
904	Insolubles		Insolubles		Insoluble		
905	Insolubles		Insolubles		Insoluble		
906	29.0	32.0	31.0	29.0	3.4	15.0	10.0
907	20.0	31.0	30.0	29.0	3.4	20.0	19.0
908	11.0	31.0	30.0	30.0	5.0	55.0	45.0
909	9.0	32.0	31.4	31.0	3.0	80.0	60.0
N-10	9.0	32.0	32.0	31.0	4.0	80.0	60.0
9010	9.0	32.0	32.4	31.0	4.0	110.0	80.0
9013	14.0	34.0	34.8	33.0	5.0	110.0	80.0
9015	17.0	38.0	36.0	36.0	6.5	130.0	110.0
9020	19.0	31.0	38.0	37.0	11.0	120.0	110.0
9030	20.0	31.0	40.0	43.0	13.5	120.0	105.0

Fuente: Chrostowski, 2002

2.3.2.2 Aplicaciones de los nonilfenol etoxilados

El consumo de los nonilfenol etoxilados se ha incrementado sustancialmente, el Cuadro 2.8 se muestran algunas de las muchas aplicaciones industriales de los nonilfenol etoxilados (Soto et al., 1991; CES, 1993; Chrostowski, 2002).

En México no existen registros de la producción, importación o exportación de los alquilfenol etoxilados, no obstante el mercado de productos de limpieza y aseo personal es muy amplio, al igual que el número de empresas dedicadas a esta rama industrial. En el Cuadro 2.9, se resumen los valores de producción a nivel nacional de algunos de estos bienes de consumo para los primeros cinco meses del año 2004.

Cuadro 2.8. Aplicaciones de nonilfenol etoxilados

Área	Aplicaciones
Agricultura	Concentrados emulsionables y polvos humectantes, plaguicidas.
Higiene personal	Maquillajes, fragancias, tintes y acondicionadores para el cabello, shampoo, limpiadores y humectantes de la piel, geles de baño y desodorantes.
Curtiduría	Desengrasante, aditivos en pasta, engrasantes, penetrantes de acabados, teñido y productos de ignición.
Fotografía	Baños de revelado y enjuague.
Limpiadores caseros	Detergente común, detergente de lavandería.
Limpiadores industriales	Limpiadores de piso, removedores de cera y pinturas.
Pinturas de emulsión	Ayuda al desarrollo de color, humectación de los pigmentos, aditivos y estabilizantes de emulsión, emulsionantes de compuestos vinílicos – estireno y acrilatos.
Petróleo	Tratamiento de pozos de gas, acidificación de pozos de aceite, recuperación de aceites secundarios.
Procesos de metales	Limpiadores alcalinos para tanques, limpiadores ácidos, limpieza electrolítica.
Pulpa de papel	Lavado de pulpa y trapos de desperdicio, para el destinado de papel humectante de pañuelos y toallas de papel suave.
Emulsionantes	Para aceites minerales y disolventes de hidrocarburos (aceites husillo, aceites minerales solubles de corte, petróleo, etc.). Para disolver compuestos aromáticos.

Fuente: Soto et al., 1991; CES, 1993; Chrostowski, 2002

Cuadro 2.9. Producción de algunos productos de limpieza y de aseo personal en México para el período enero-mayo de 2004 (INEGI, 2004).

Productos	Volumen	
Detergentes líquidos	15,531	Litros
Detergentes en polvos	463,965	Toneladas
Jabón de lavandería (panes)	74,321	Toneladas
Jabón de tocador	64,396	Toneladas
Dentríficos	16,482	Toneladas
Desinfectantes	23,525	Miles de litros
Suavizantes de telas	55,997	Miles de litros

Los alquilfenoles etoxilados han sido utilizados por más de 40 años y la producción mundial ha alcanzado 300,000 ton por año (Piva y Martini, 1998). No obstante, en algunos países europeos ya no se emplean o existen actualmente campañas entre los industriales para la eliminación voluntaria del uso de estos compuestos (Warhurst, 1995).

2.3.2.3 Efectos adversos por la contaminación con los nonilfenol etoxilados

Debido a su amplio uso como detergentes, los alquilfenoles etoxilados son liberados al ambiente principalmente a través de las descargas de aguas residuales industriales y domésticas e incluso a través de los efluentes de plantas de tratamiento, donde la eliminación de estos compuestos no suele ser muy eficiente. De esta forma pueden contaminar los cuerpos de agua superficiales, estuarios, océanos y también los suelos, cuando dichas descargas se emplean para riego o cuando se aplican plaguicidas que los contengan.

Tanto en el agua como en el suelo los alquilfenoles etoxilados son degradados por la acción de los microorganismos, generando sus respectivos alquilfenoles, además de otros metabolitos, los cuales son más persistentes que presentan efectos estrogénicos (Disruptor

endócrino), más hidrofóbicos y biológicamente más activos (Itria et al., 2002; Warhurst, 1995). Existen reportes de un problema, en peces, en el que el octilfenol (metabolito del Octilfenol polietoxilado) actúa como desorganizador endocrino, afectando la diferenciación sexual de los peces –dañando el metabolismo hepático, disminución del peso corporal, producción anormal de gametos (óvulos y espermatozoides) y hasta la propia muerte- (Gallardo, 2005).

A pesar de su baja volatilidad, estos compuestos han sido detectados en aire urbano, lo cual indica que pueden transferirse a la atmósfera desde el agua o el suelo contaminados (Dachs et al., 1999). Estos compuestos se bioacumulan en diferentes especies acuáticas (peces, algas, aves, moluscos y crustáceos) y se han observado factores de bioconcentración que varían entre 100 y 3,400 veces. De esta forma los alquilfenoles sufren biomagnificación a través de la cadena alimenticia; no obstante, este proceso puede reducirse por la capacidad metabólica de los organismos (McLeese et al., 1981; Ekelund et al., 1990; Ahel et al., 1993). Se ha detectado en aguas superficiales y subterráneas, en sedimentos, en organismos acuáticos, en efluentes de las aguas residuales, en el aire, y en el alimento humano, aunque las concentraciones de NP son típicamente bajas, el riesgo potencial a las poblaciones humanas y a los ecosistemas sigue siendo confuso (Porter et al., 2003). Por otra parte, se ha detectado que los alquilfenoles pueden contaminar el agua potable al liberarse de los recubrimientos de las tuberías de plástico (Dachs et al., 1999).

Los alquilfenoles etoxilados (nonilfenol etoxilados) presentan un impacto en las aguas, respecto en la calidad en las descargas de aguas residuales, generando un nivel alto en la demanda química de oxígeno (DQO). Se ha determinado que 1 gr/litro de alquilfenol etoxilado tiene una DQO de 2,300 ppm de O₂. (CNMA, 1999; Chiron et al., 2000) lo que ocasiona efectos negativos a la salud y al medio ambiente.

En el humano la principal vía de contacto con los etoxil-alquilfenoles es la piel, durante la aplicación directa de shampoo, cosméticos y espermicidas que los contengan, así como por el uso de detergentes domésticos e industriales (Warhurst, 2004). Por su parte, el contacto con los alquilfenoles sólo es posible una vez que se producen en el ambiente, por

ello las principales rutas de exposición en el humano es la ingestión de agua, suelo o alimentos contaminados (Warhurst, 2004; ENDS, 1999; Chrostowski, 2002). Una ruta menor la constituye la inhalación de aire contaminado en zonas urbanas o en zonas rurales tras la aplicación de plaguicidas en forma de spray (Dachs et al., 1999). A pesar de que los alquilfenoles han sido reconocidos como disruptores endocrinos, no se encontraron estudios acerca de los efectos reproductivos de estos contaminantes en humanos. Los efectos documentados se limitan a la respuesta que ocasiona la exposición a espermicidas en algunas mujeres, caracterizada por irritación local vaginal y del tracto urinario, comezón y dermatitis por contacto, así como la exposición a algunos cosméticos y productos de higiene personal, que pueden producir eritema, fotosensibilidad y dermatitis por contacto (Chrostowski, 2002). Si el ser humano lo consume de manera periódica, es posible hablar de efectos de bioacumulación (Gallardo, 2005).

2.4. Procesos de tratamiento de aguas residuales industriales

La creciente demanda de la sociedad por la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado.

Para el tratamiento de las aguas, generalmente es preciso combinar varios tratamientos elementales, cuyas bases pueden ser físicas, mecánicas, químicas o biológicas, y cuyo efecto es el de eliminar en primer lugar las materias en suspensión, luego las sustancias coloidales y después las sustancias disueltas (minerales u orgánicas).

Para definir la mejor estrategia de depuración de aguas, debe iniciarse con la definición de los criterios de selección, para analizar los diferentes sistemas de remoción de manera individual respecto al contaminante que se quiere eliminar, considerando los procesos físicos, químicos, biológico, fisicoquímicos y procesos acoplados.

2.4.1 Criterios para la selección del proceso de tratamiento

En el contexto del control de la contaminación hídrica, los objetivos de tratamiento se refieren a las eficiencias de remoción de contaminantes de las tecnologías. Así, los residuos deben satisfacer los objetivos o estándares de calidad del efluente y agua que se descarga, sin crear un problema; para conseguir esto, las instalaciones para el tratamiento pueden variar de sistemas relativamente sencillos, hasta un sistema muy complejo y, en algunas situaciones específicas, la combinación de varios métodos de tratamiento puede ser igualmente idónea. En consecuencia, la mejor selección del tratamiento de las aguas residuales depende de varios factores, como la naturaleza de los contaminantes, su concentración, volumen a tratar y su toxicidad.

2.4.2 Procesos físicos

Consisten en el tratamiento para la eliminación de los contaminantes de las aguas por medios mecánicos, mediante filtros o cribas que sirvan para detener cuerpos gruesos como sólidos y arena (Henry y Heinke, 1996; Metcalf y Eddy, 1998).

Los efluentes industriales que contienen elementos insolubles son sometidos a tratamientos físicos para separarlos y evitar que contaminen o dificulten posteriores etapas del tratamiento. Las sustancias que se pueden encontrar en el efluente pueden ser materias flotantes como: grasas, aceites, hidrocarburos alifáticos, alquitranes, etc. También se pueden encontrar sólidos en suspensión, como: arenas, óxidos, hidróxidos, pigmentos, fibras etc.

Algunos tratamientos físicos que se efectúan son:

- Adsorción: El proceso de adsorción consiste, en general, en la captación de las sustancias solubles presentes en la interfase de la solución.. En el proceso de descontaminación de aguas, con carbón activado (Sotelo et al., 2000).
- Desbaste: Se retienen los grandes sólidos mediante rejillas adecuadas, la separación entre barrotes varía según el uso y hay desde 100 mm a 3 mm entre barrotes y barrotes. Pueden poseer sistemas de limpieza automática o manual.
- Dilaceración: Tiene por objeto desintegrar o triturar los sólidos arrastrados. Los equipos clásicos son cilindros giratorios verticales con ranuras horizontales en las cuales entran peines cortantes fijos. El agua entra al tambor y los sólidos son triturados entre las ranuras y los peines.
- Desarenado: Consiste en separar las arenas y otros materiales minerales.
- Desaceitado: Se utilizan en cintas transportadoras hacen un barrido de fondo y de superficie que permite a las gotas de aceite flotar y ser separadas.
- Flotación: Se mezcla el agua bruta con agua a presión. Al salir ambas por un tubo se forman burbujas que arrastran a la superficie partículas de aceite o fibras que ahí se separan fácilmente.
- Decantación de fangos: Se usa un equipo en el que el agua se introduce en una campana por vacío, luego se abre una válvula y el agua sale rápidamente por orificios en tubos en el fondo, el agua sube y los fangos no tanto, por lo que se concentran en el fondo y son retirados mediante sifones. El agua sale clarificada en la superficie. El rendimiento es mayor usando placas diagonales que influyen en el flujo al subir el agua.
- Filtración: Es muy poco usual, solo se efectúa en caso de normas muy estrictas que la requieran. Se usan tanques con arena.
- Desgasificación: Consiste en separar del agua, gases o materias volátiles disueltas en ella. Se efectúa mediante contracorriente con otro gas (puede ser vapor de agua), con equipos de gran superficie de contacto, mediante pulverización y a veces uso de rellenos.

2.4.2.1 Adsorción

La adsorción es el proceso en el cual la sustancia es succionada hasta el interior del sorbente y allí es mantenida, en general es la captación de las sustancias solubles presentes en la interfase de una solución. La adsorción es la remoción por adherencia, de las impurezas (líquidos, gases, material suspendido, coloides, átomos, moléculas e iones disueltos) de las sustancias en la superficie (poros) del sorbente -interfase entre las dos fases- (Metcalf y Eddy, 1998). La adsorción esta gobernada por la atracción electroquímica y no por un proceso mecánico. Aún así, se le considera como un tipo de filtración muy fina. Las fuerzas moleculares en la superficie del adsorbente están en un estado de instauración. Según la naturaleza del enlace de adsorción, ésta puede ser física o de naturaleza química conocida como químisorción.

Para el tratamiento de las aguas residuales por adsorción, existen en el mercado diversos tipos de adsorbentes, tales como: Carbón activado, Resinas de intercambio iónico, Óxidos metálicos, Hidróxidos, Carbonatos, Alumina activada, arenas; siendo el carbón activado el adsorbente más utilizado en la eliminación de materia orgánica disuelta.

Desde tiempos remotos los egipcios descubrieron que el carbón de madera podía utilizarse para purificar algunos productos e incluso usarse con fines medicinales. En la actualidad, el carbón activado es utilizado para remover color, olor y sabor, por lo cual lo podemos encontrar en aplicaciones tan sencillas como peceras o filtros de refrigerador, hasta complejos sistemas industriales como modernas plantas de tratamiento de aguas residuales o delicados sistemas de elaboración de antibióticos.

El carbón activado está compuesto por carbón poroso que se produce artificialmente de manera que exhiba un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna. Estas características, junto con la naturaleza química de los átomos de carbono que lo conforman, le dan la propiedad de atraer y atrapar de manera preferencial ciertas moléculas del fluido que rodea al carbón.

En el proceso de adsorción; en la que al sólido se le denomina “adsorbente” y a la molécula atrapada, “adsorbato”. La unión entre el carbón y el adsorbato se lleva a cabo por medio de fuerzas de London, que son una de las clases de fuerzas de van der Waals. Éstas

son relativamente débiles y, por lo tanto, reversibles. Como puede observarse este fenómeno es un fenómeno que ocurre en la superficie mientras mayor área superficial disponible tenga un sólido, mejor adsorbente podrá ser.

El carbón activado, es un compuesto covalente y, por lo tanto, muestra preferencia por moléculas covalentes; es decir, por moléculas que tienden a ser no iónicas y poco polares. Tal es el caso de la mayoría de los compuestos orgánicos. Por lo tanto, el carbón activado se considera un adsorbente casi universal de moléculas orgánicas.

El carbón activado es un producto que posee una estructura cristalina reticular similar a la del grafito; es extremadamente poroso y puede llegar a desarrollar áreas superficiales del orden de 1,500 metros cuadrados ó más, por gramo de carbón.

Todos los átomos de carbono en la superficie de un cristal son capaces de atraer moléculas de compuestos que causan color, olor o sabor indeseables; la diferencia con un carbón activado consiste en la cantidad de átomos en la superficie disponibles para realizar la adsorción. En otras palabras, la activación de cualquier carbón consiste en " multiplicar" el área superficial creando una estructura porosa. Es importante mencionar que el área superficial del carbón activado es interna. Para darnos una idea más clara de la magnitud de la misma, imaginemos un gramo de carbón en trozo el cual moleremos muy fino para incrementar su superficie, como resultado obtendremos un área aproximada de 3 a 4 metros cuadrados, en cambio, al activar el carbón logramos multiplicar de 200 300 veces este valor.

Debido a lo anterior una de las principales aplicaciones del carbón activado es la purificación de líquidos y gases contaminados con alguna molécula orgánica.

La adsorción con carbón en fase líquida es útil para remover compuestos orgánicos que causan color, olor y sabor indeseables. Esta técnica es en la mayoría de los casos, la opción más sencilla y económica comparada con otras técnicas, por ejemplo: destilación cristalización, etc.

Aunque la mayor parte de los compuestos que adsorbe el carbón activado son de naturaleza orgánica, existen algunas importantes excepciones inorgánicas.

La adsorción en la fase líquida es resultado de dos fenómenos:

a) Adsorción Física: debida a las fuerzas de London (similares a fuerzas de Van Der Waals).

b) Adsorción Química: debida a la formación de enlaces químicos

Es importante mencionar que la adsorción en FASE LÍQUIDA es el resultado de un equilibrio entre la adsorción y desorción, en consecuencia, es un fenómeno complejo que puede verse influenciado por muchas variables.

El proceso de adsorción tiene lugar en tres etapas (Metcalf y Eddy, 1998):

- Macrotransporte; engloba el movimiento por advección y difusión de la materia orgánica a través del líquido hasta alcanzar la interfase líquido-sólido.
- Microtransporte; se refiere a la difusión de la materia orgánica a través del sistema de macroporos del carbón activado y submicroporos de los granulos del carbón activado
- Sorción; es la que se produce en la superficie del gránulo y en sus macroporos y mesoporos. Término usado por la dificultad de diferenciar la adsorción física o química.

El equilibrio se alcanza cuando se igualan la tasa de sorción y desorción, momento en el que se agota la capacidad de adsorción del carbón.

La capacidad de adsorción está definida en base a la isoterma de adsorción en disolución. La isoterma de adsorción es la relación de dependencia, a una temperatura constante, de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio

Los modelos matemáticos más frecuentemente empleados para el tratamiento de los datos experimentales de las isotermas fueron desarrollados: por Langmuir, por Brunauer, Emmet y Tiller (isoterma BET) y por Freundlich, siendo este último la más empleada para describir las características de las aguas residuales (Metcalf y Eddy, 1998), la cual se muestra a continuación:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n}$$

Donde:

x/m = Cantidad adsorbida por peso unitario de carbón activado

C_e = Concentración en el equilibrio del adsorbato en solución después de la adsorción

K_f, n = Constantes empíricas

Si graficamos en papel logarítmico esta ecuación obtendremos una recta.

Esta gráfica conocida como Isoterma de Freundlich y es de mucha utilidad al evaluar el comportamiento de un carbón activado para determinada aplicación, y encontrar la dosis adecuada.

Resulta interesante recalcar que si se graficaran para una determinada aplicación los datos de dosis del carbón vs. el porcentaje de impureza removida, se obtendría una gráfica similar a ésta, se pueden observar que existe un rango en el cual el carbón activado es eficiente, pero llega el momento en que aunque se agregue más carbón, la ganancia en remoción es cada vez menor.

Un carbón activado normalmente adsorbe entre un 40% y un 60% de su peso en impurezas. Desafortunadamente en fase líquida es común que la impureza a remover sea en realidad una mezcla de compuestos, y rara vez se conoce su composición exacta.

Por esto, la realización de las Isotermas tiene una gran importancia. Cabe aclarar que por lo mismo, la Isoterma será sólo aplicable a las condiciones bajo las cuales se realizó, y al cambiar cualquiera de ellas, la Isoterma puede cambiar significativamente.

Existen factores que pueden afectar el proceso de adsorción: Temperatura, pH Y tamaño de partícula.

Temperatura:

Una mayor temperatura generalmente permite llegar al equilibrio más rápidamente; sin embargo, la cantidad de impureza adsorbida es menor. Esto quiere decir que si el tiempo no fuera importante, se podría lograr una mayor adsorción a menor temperatura; lo cual rara vez es práctico a nivel industrial, por lo que aumentar la temperatura- cuando es posible- normalmente resulta benéfico.

pH:

Muchos compuestos que provocan color, varían su estructura y su color al cambiar el PH. En la mayoría de los casos la decoloración a pH más bajos es más eficiente por 2 razones: Los compuestos que generan color normalmente tiene una alta dependencia con el PH, siendo menos intenso a pH menor.

Posiblemente la adsorción es más eficiente a pH más bajo. Cuando se tiene certeza del comportamiento, es mejor no modificar el PH y buscar un carbón activado con PH cercano al proceso.

Tamaño de partícula del carbón:

Como ya se mencionó, el área del carbón es interna y en consecuencia el tamaño de la partícula no tiene efecto sobre la capacidad adsorptiva del carbón. Sin embargo, sí tiene efecto sobre la velocidad para alcanzar el equilibrio. Por ejemplo: En una aplicación determinada probablemente se requerirán varias horas de contacto usando carbón granular, para obtener el mismo resultado que se tendría usando carbón pulverizado y 30 minutos de contacto. Las desventajas De una menor partícula son: En el caso de carbones granulares: Mayor caída de presión. En el caso de carbones pulverizados: Menor Filtrabilidad.

2.4.3 Procesos Químicos:

Los procesos químicos son aquellos en los que las transformaciones se producen mediante reacciones químicas. Con el fin de alcanzar los objetivos de tratamiento de aguas, estos procesos se llevan acabo en una combinación con tratamientos físicos y los tratamientos biológicos (Metcalf y Eddy, 1998).

Cuando los contaminantes están disueltos pueden efectuarse tratamientos químicos para precipitarlos, neutralizarlos, oxidarlos o reducirlos, según corresponda.

A continuación se enumeran los procesos que se efectúan a diversas sustancias:

- Precipitación: Se aplica a metales tóxicos o no, Fe, Cu, Zn, Ni, Be, Ti, Al, Pb, Hg, Cr. Precipitan en cierta zona de pH. También se precipitan sulfitos, fosfatos, sulfatos, fluoruros por adición de Ca^{++} . Precipitan como sales o complejos de hierro los: Sulfuros, fosfatos, cianuros, sulfocianuros. También se realizan floculaciones.
- Adsorción: Eliminación de materia orgánica no eliminada por métodos convencionales de tratamiento químico y biológicos. También se emplea para eliminación de cloro del agua residual antes de su vertido final.
- Oxidación-reducción: La necesitan los cianuros, Cr hexavalente, sulfuros, cloro, nitrito. Reactivos usados: Oxidación: hipoclorito sódico, Cloro gaseoso, H_2SO_5 (Acido de Caro), Reducción: Bisulfito sódico, sulfato ferroso.
- Neutralización: Los ácidos clorhídrico, nítrico, sulfúrico, fluorhídrico etc. y diversas bases. A veces se neutraliza un efluente ácido con un efluente básico, con posterior ajuste final de pH, con lo que se economizan reactivos.
- Intercambio iónico y osmosis inversa: Radioisótopos, sales de ácidos y bases fuertes, compuestos orgánicos ionizados (intercambio iónico), o no (ósmosis inversa.).

Los reactivos mas comunes usados en tratamiento de aguas residuales son: NaOH, CaO, CO_3Na_2 , CO_3Ca . Otros reactivos más especiales se usan en cada caso particular que lo requiera. Si es posible se recuperan sustancias para su recirculación; esto disminuye la contaminación y reduce las compras de reactivos o materias primas. Esto no siempre es posible ya que las recuperaciones a veces son demasiado costosas, lo que las hace poco rentables, y en estos casos se desechan los efluentes tratados.

Los procesos pueden realizarse en reactores decantadores muy diferentes como:

- Flotadores.
- Reactores especiales con eyectores, hélices, turbinas, etc.
- Clarificadores de fango.

Los tratamientos efectuados en estos equipos son fisicoquímicos, ya que se producen reacciones y también separaciones físicas.

2.4.4 Procesos Biológicos

La mayor parte de los componentes orgánicos de las aguas residuales sirven como alimentos (sustratos) que le proporciona energía para el crecimiento microbiano (Henry y Heinke, 1996). Éste es el principio que se utiliza en el tratamiento biológico de los residuos, en donde ciertos microorganismos, principalmente bacterias (con la ayuda de protozoarios), transforman el sustrato orgánico en CO₂, agua y células nuevas.

El tratamiento biológico del agua residual se utiliza para bajar la carga orgánica de compuestos orgánicos solubles. Que pueden ser de dos categorías:

- Tratamiento aerobio, se airea con aire comprimido (en algunos casos oxígeno)
- Tratamiento anaerobio, funcionan bajo condiciones libres de oxígeno

La eliminación de la materia orgánica y otros nutrientes presentes en las aguas como sólidos no sedimentables se realizan mediante la acción de microorganismos.

Los microorganismos se agrupan dando lugar a la formación de flóculos de mayor densidad que el agua por lo que precipitan, separando de esta forma el agua limpia de los microorganismos. Existen dos tipos de procesos biológicos:

- Lechos bacterianos en los cuales los flóculos están adheridos al medio de fijación.
- Fangos activos donde se encuentran en suspensión.

2.4.5 Procesos fisicoquímicos

Uno de los pasos más importantes en los procesos convencionales de depuración de aguas residuales es la eliminación de sólidos en suspensión y partículas coloidales que se

mantienen de forma estable en el agua. Esto se consigue en los tratamientos primarios o físico químicos de las depuradoras.

Los procesos fisicoquímicos es utilización en conjunto de tratamientos físico y químicos para la remoción de contaminantes de las aguas residuales, siendo el método de Coagulación – Floculación la representación más fiel de este tipo de procesos (Alemany, 2004).

2.4.5.1 Coagulación - Floculación

Se llama coagulación-floculación al proceso por el cual las partículas se aglutinan en pequeñas masas con peso específico superior al agua llamado floc (Arboleda, 2000). Cuyo proceso es usado:

- Remoción de turbiedad orgánica o inorgánica que no puede sedimentarse rápidamente.
- Remoción de color verdadero y aparente.
- Eliminar bacterias, virus y organismos patógenos susceptibles hacer separados por coagulación.
- Destrucción de algas y plantón.
- Sustancias productoras de sabor y olores.

El tratamiento de agua puede subdividirse en cuatro etapas: clarificación, desinfección, acondicionamiento químico y acondicionamiento organoléptico.

El agua puede contener una variedad de impurezas, solubles e insolubles; entre estas últimas destacan las partículas coloidales, las sustancias húmicas y los microorganismos en general. Tales impurezas coloidales presentan una carga superficial negativa, que impide que las partículas se aproximen unas a otras y que las lleva a permanecer en un medio que favorece su estabilidad. Para que estas impurezas puedan ser removidas, es preciso alterar algunas características del agua, a través de los procesos de coagulación, floculación, sedimentación (o flotación) y filtración.

Las aguas crudas contienen tres tipos de sólidos no sedimentables: suspendidos, coloidales y disueltos. Los sólidos suspendidos son transportados gracias a la acción de arrastre y soporte del movimiento del agua; de tamaño menor de 0.01 mm no sedimentan y

mayores de 0.01 mm son generalmente sedimentables (Romero, 2000) del color, virus, etc., que no sedimentan sino hasta periodos razonables y su efecto se traduce en color y turbiedad (sedimentables sin coagulación). Los sólidos disueltos, materia orgánica, no sedimentables, causantes de olor, color, sabor pueden ser eliminados mediante métodos físicos y químicos.

La Coagulación y Floculación son dos procesos dentro de la etapa de clarificación del agua. Ambos procesos se pueden resumir como una etapa en la cual las partículas se aglutinan en pequeñas masas llamadas flocs tal que su peso específico supere a la del agua y puedan precipitar.

El término coágulo se refiere a las reacciones que suceden al agregar un reactivo químico (coagulante) en agua, originando productos insolubles. La coagulación comienza al agregar el coagulante al agua y dura fracciones de segundo.

La coagulación es conocida como un proceso unitario usado para causar la coalescencia o agregación de material suspendidos no sedimentables y partículas coloidales del agua; proceso por el cual se reducen las fuerzas repelentes existentes entre partículas coloidales para formar partículas mayores de buena sedimentación. Este proceso consiste en adicionar sustancias que alteran el equilibrio eléctrico de los componentes inorgánicos y orgánicos en estado coloidal. Al romper este equilibrio precipitan o coprecipitan insolubilizándose (Huelgan, 2005; Metcalf y Eddy, 1998). La coagulación es por tanto el proceso de desestabilización de las partículas coloidales con objeto de anular o disminuir las fuerzas de repulsión y tiene por objeto agrupar estas partículas (neutralización de cargas eléctricas) dispersas en el agua en otras más voluminosas y pesadas que puedan ser separadas más fácilmente del agua (ver Figura 2.11).

La coagulación se lleva a cabo generalmente con la adición de sales de aluminio y hierro. Este proceso es resultado de dos fenómenos:

— El primero, esencialmente químico, consiste en las reacciones del coagulante con el agua y la formación de especies hidrolizadas con carga positiva. Este proceso depende de la concentración del coagulante y el pH final de la mezcla.

— El segundo, fundamentalmente físico, consiste en el transporte de especies hidrolizadas para que hagan contacto con las impurezas del agua. Este proceso es muy

rápido, toma desde décimas de segundo hasta cerca de 100 segundos, de acuerdo con las demás características del agua: pH, temperatura, cantidad de partículas, etcétera. Se lleva a cabo en una unidad de tratamiento denominada mezcla rápida. De ahí en adelante, se necesitará una agitación relativamente lenta, la cual se realiza dentro del floculador. En esta unidad las partículas chocarán entre sí, se aglomerarán y formarán otras mayores denominadas flóculos; estas pueden ser removidas con mayor eficiencia por los procesos de sedimentación, flotación o filtración rápida.

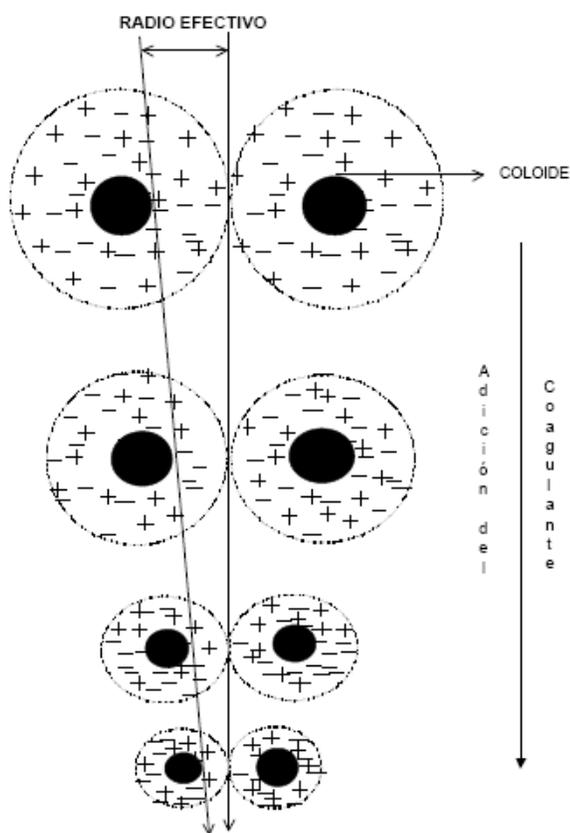


Figura 2.11 Mecanismo de coagulación

Existen dos modelos de la coagulación. El modelo físico o de la doble capa, basado en fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión. El otro modelo es químico, llamado “puente químico”, que relaciona una dependencia entre el coagulante y la superficie de los coloides. La floculación puede darse de dos formas; por un lado por el

llamado sistema ortocinético, el cual es promovido por agitación externa principalmente. Influyen partículas de tamaño superior al micrón y tiene relación con los gradientes de velocidad del líquido. Por otra parte el llamado sistema pericinético y se diferencia del primero en que su fuente de agitación es interna. Principalmente importarán el movimiento browniano y la sedimentación. Su efecto es principalmente sobre partículas de tamaño inferior a 1 micrón.

La coagulación es el tratamiento mas eficaz pero también es el que representa un gasto elevado cuando no está bien realizado. El proceso de coagulación mal realizado puede conducir a una degradación rápida de la calidad del agua y representa gastos de operación no justificadas. Por lo tanto se considera que la dosis del coagulante condiciona el funcionamiento de las unidades de decantación y es imposible de realizar una clarificación, si la cantidad de coagulante esta mal ajustada (Cárdenas, 2000).

En la eficacia de la coagulación influyen diversos factores entre los que destaca el pH y otras características físico-químicas del agua, así como una adecuada energía de agitación rápida para conseguir una apropiada dispersión del coagulante y proporcionar las necesarias colisiones entre las partículas para conseguir una óptima coagulación.

Podemos encontrar varios modelos de coagulación durante los procesos de tratamiento de las aguas residuales (Arboleda, 2000):

- a) Coagulación por neutralización de las cargas: debido al cambio de la concentración de los iones que determinan el potencial del coloide, o por la adsorción de iones que poseen carga opuesta.
- b) Coagulación por compresión de la doble capa: Incrementando la concentración del electrolito se incorporan en la capa difusa, lo cual hace que las fuerzas repulsivas disminuyan, aunque no se altera el potencial del coloide, pero se disminuye la distancia hasta la cual son efectivas.
- c) Coagulación por puente químico: las moléculas de alto peso molecular pueden ser adsorbidas químicamente en las partículas coloidales, esta coagulación es influenciada por el fenómeno coloide en uno o más puntos fijos de adsorción, dejando el resto de la cadena libre, de modo que pueden

flotar en el líquido y adherirse a su vez a otro coloide. Es decir, se forma un punte químico de una partícula con otra.

- d) Coagulación por incorporación (o de barrido): agregar una concentración coagulante lo suficientemente alta, que exceda los límites de solubilidad de ese compuesto en el agua, precipitándose los hidróxidos que se forman la reacción de alcalinidad y el agua misma con los coagulantes, generándose una masa esponjosa (floc de barrido) que atrapa en su caída las partículas suspendidas y coloides forzándolos a decantar.

Para conocer el tipo de coagulación que se produce, suelen utilizarse los diagramas de Coagulación; que son herramientas útiles para predecir las condiciones químicas que gobiernan el proceso, en la Figura 2.12 se muestra un diagrama de coagulación.

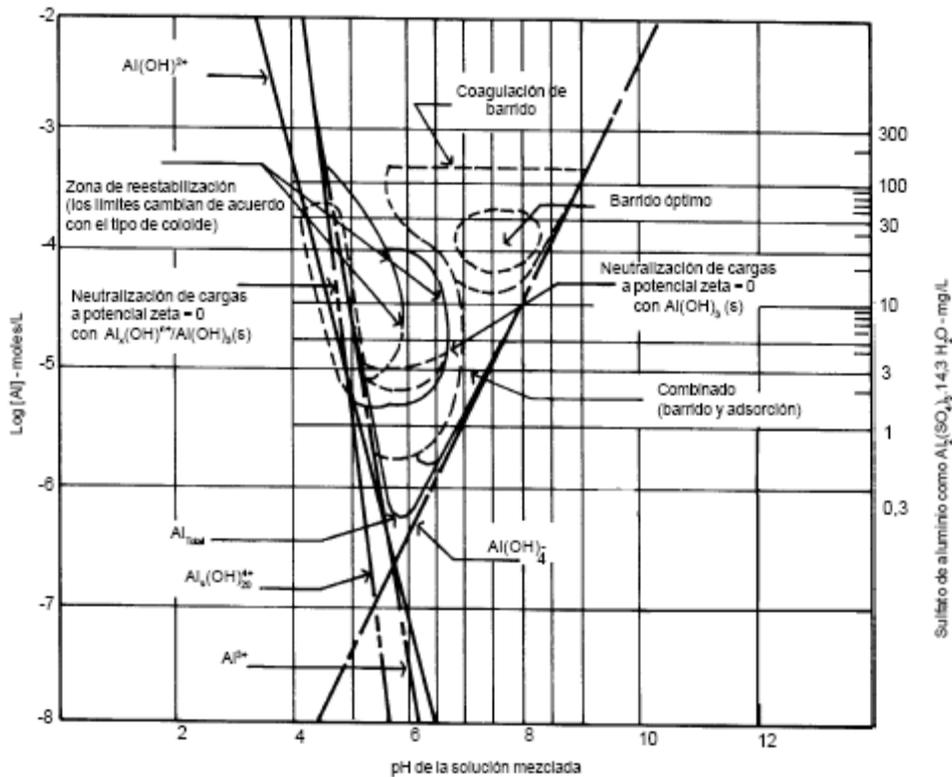


Figura 2.12 Diagrama de coagulación de sulfato de aluminio y potencial zeta

Principales coagulantes

Los coagulantes son productos químicos que al adicionarlos al agua son capaces de producir una reacción química con los componentes químicos del agua, especialmente con la alcalinidad del agua para formar un precipitado voluminoso, muy absorbente, constituido generalmente por el hidróxido metálico del coagulante que se está utilizando, son insolubles y forman los precipitados.

Entre los principales coagulantes utilizados para desestabilizar las partículas y producir el floc son :

- a) Sulfato de Aluminio.
- b) Aluminato de Sodio.
- c) Cloruro de Aluminio.
- d) Cloruro Férrico.
- e) Sulfato Férrico.
- f) Sulfato Ferroso.
- g) Polielectrolitos (Como ayudantes de floculación).

Siendo los mas utilizados las sales de Aluminio y de Hierro.

Factores que influyen el proceso de coagulación

Existen factores en el proceso de floculación que son necesarios tener en cuenta los siguientes factores con la finalidad de optimizar el proceso de coagulación:

- pH.
- Turbiedad.
- Sales disueltas.
- Temperatura del agua.
- Tipo de coagulante utilizado.
- Condiciones de Mezcla.
- Sistemas de aplicación de los coagulantes.
- Tipos de mezcla y el color.

La interrelación entre cada uno de ellos permiten predecir cuáles son las cantidades de los coagulantes a adicionar al agua.

La floculación es el proceso mediante el cual las moléculas ya desestabilizadas entran en contacto, agrandando los flocs de modo de facilitar la precipitación. La floculación puede presentarse mediante dos mecanismos: floculación ortocinética y pericinética, según sea el tamaño de las partículas desestabilizadas (en general todas las partículas se ven afectadas por ambos mecanismos). Las partículas pequeñas ($<1\mu\text{m}$) están sometidas a floculación pericinética, motivada por el movimiento browniano, mientras que las que presentan un tamaño mayor, están afectadas principalmente por el gradiente de velocidad del líquido, predominando en ella la floculación ortocinética (Arboleda, 2000).

La floculación tiene relación con los fenómenos de transporte dentro del líquido para que las partículas hagan contacto. Esto implica la formación de puentes químicos entre partículas de modo que se forme una malla de coágulos, la cual sería tridimensional y porosa. Así se formaría, mediante el crecimiento de partículas coaguladas, un floc suficientemente grande y pesado como para sedimentar.

La floculación requiere un menor gradiente de agitación para impedir la rotura y disgregación de los flóculos ya formados. Los flóculos rotos son difíciles de retornar a su tamaño inicial. La floculación se ve mejorada con el empleo de coadyuvantes de ésta, conocidos como polielectrolitos, estos suelen ser macromoléculas de polímeros orgánicos (tipo poliacrilamidas).

Parámetros de la Floculación

Los parámetros que caracterizan la floculación son los siguientes (Cárdenas, 2000):

- Floculación Ortocinética (Se da por el grado de agitación proporcionada: Mecánica o Hidráulica).
- Gradiente de Velocidad (energía necesaria para producir la mezcla).
- Número de colisiones (choque entre microflóculos).
- Tiempo de retención (tiempo que permanece el agua en la unidad de floculación).
- Densidad y tamaño de floc.

- Volumen de lodos (los flóculos formados no deben sedimentar en las unidades de floculación).

Tipos de Floculantes

Los floculantes son polímeros o polielectrólitos con pesos moleculares muy elevados moléculas orgánicas solubles en agua formadas por bloques denominados monómeros, repetidos en cadenas larga (Cárdenas, 2000).

Estos floculantes pueden ser de naturaleza: mineral, orgánico natural y orgánico de síntesis.

- a) Floculantes Minerales.- Se encuentra la sílice activada
- b) Floculantes Orgánicos Naturales.- Son polímeros naturales extraídos de sustancias animales o vegetales.
- c) Los alginatos, cuya estructura polimérica son: los ácidos manuránicos y los ácidos glucónico.
- d) Floculantes Orgánicos de Síntesis.- Son los más utilizados y son macromoléculas de una gran cadena, obtenidos por asociación de monómeros sintéticos con masa molecular elevada de 106 a 107 gr./mol, estos se clasifican de acuerdo a la ionicidad de los polímeros:
 - Aniónicos (generalmente copolímeros de la acrilamida y del ácido acrílico).
 - Neutros o no iónicos (poliacrilamidas).
 - Catiónicos (copolímero de acrilamidas + un monómero catiónico).

2.4.5.2 Técnicas avanzadas de oxidación (TAO)

La aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en muchos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por

ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs). Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Las TAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, concepto inicialmente establecido por Glaze y colaboradores (Doménech et al., 2005), quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO•). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica..

Las TAOs se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos como se puede observar en el Cuadro 2.10.

Cuadro 2.10. Tecnologías avanzadas de oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH)	Oxidación en agua sub y supercrítica
Ozonización con preóxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	Procesos fotoquímicos
Proceso Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) y relacionados	fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV / peróxido de hidrógeno
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	UV / O ₃
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica - ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

Las TAO's son procesos que combinan la acción de agentes oxidantes (peróxido de hidrógeno, ozono, radiación ultravioleta), con catalizadores metálicos (iones férrico y ferroso y foto catalizadores como dióxido de titanio), con el fin de potenciar su efecto

individual en la destrucción de contaminantes orgánicos recalcitrantes (Sánchez, 2006). Se fundamenta en la generación de radicales libres hidrófilo ($\cdot\text{OH}$) con un alto nivel de oxidación, solamente inferior al flúor, como se refleja en el Cuadro 2.11.

Cuadro 2.11. Potencial redox de algunos agentes oxidantes

<i>Especie</i>	<i>E⁰ (V, 25°C)</i>
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Estos radicales son especies transitorias e inestables, altamente reactivas, cuya reacción de oxidación es poco selectiva, con lo cual consiguen el ataque de diversas sustancias susceptibles de oxidación, presentes en el medio de reacción. En el tratamiento de sustancias recalcitrantes, los TAO's representan una alternativa que aunque puede no llevar a la mineralización total del compuesto, por lo general produce cambios profundos en su estructura con lo que se puede conseguir una disminución en su toxicidad, permitiendo una posterior degradación total mediante procesos como por ejemplo de tipo biológico.

El ataque de los radicales hidroxilos a la sustancia bajo tratamiento se representa mediante la siguiente reacción:



Dentro de las bondades de las técnicas de oxidación avanzadas (TAO's), podemos señalar las siguientes características:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante, a diferencia de otras tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes y no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos considerados como residuos peligrosos.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppm, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Oxidación avanzada por reactivo Fenton

En 1894 Fenton reportó que el ión ferroso es un ión fuertemente promotor de la oxidación de ácido maléico por el H_2O_2 . Haber and Weiss (1934) 40 años después, descubrieron que el radical hidroxilo es el oxidante en este sistema (Paradowska, 2004). Los conocidos ensayos demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartáricos y málicos, y otros compuestos orgánicos.

El reactivo Fenton, conocido como Técnica de Oxidación Avanzada no fotoquímica, se fundamenta en la generación de radicales hidroxilo a partir del peróxido de hidrógeno y usando como catalizador los iones hierro provenientes del sulfato ferroso heptahidratado.

La reacción Fenton ha sido usada en tratamiento de aguas residuales industriales, muchos contaminantes como fenoles, compuestos clorados, metanol, butanol, MTBE, susceptibles a ser oxidados por este medio, además de otros efluentes industriales como se indica en el Cuadro 2.12 (Paradowska, 2004):

Cuadro 2.12. Oxidación Fenton de contaminantes orgánicos y efluentes industriales (Paradowska, 2004):

Compound	Reaction Conditions	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ Ratio	pH	Reactor	Removal Efficiency
Phenols	20-24°C		3-4	Batch	ns
Chlorophenols	Ambient T, P, 8 min	0.67mM:1mM	3	Batch	100% X
Methanol, t-Butanol	Ambient T,P	5mM:1-10mM	3	Batch	ns
Methyl tertiary-butyl ether	Ambient T,P	0.1-100:1	3-7	Batch	ns
Explosives (nitroaromatics)	Ambient T,P, 25 min	0.29M:0.09-2.88M	2.8	Batch	99% X
Sewage sludge	Ambient T,P, 60-90 min	1:0.334 w/w	3	Batch	ns
Olive mill wastewater	10-40°C, 500 min	1:10- 1-20 w/w	ns	Batch	99.8 X 33% COD
Olive mill wastewater	20-50°C	1-0.2M:0.01-0.1M	2.5-3	Batch	85-90% COD
Bleach plant effluent	60°C, 2.5 h	125mM:2.5mM	4	Batch	92% X
Desizing water	20-50°C, 20-120 min	1:0.037-0.147 w/w	2-5	Batch	82% COD
Landfill leachate	Ambient T,P 2 h	1:0.083 w/w	3	Batch	60% COD
Natural organic matter, humic acid	Ambient T,P, 30 min	1:5-20	2-8	Batch	90% DOC, 100% X _{HA}

DOC- dissolved organic carbon.

Generalmente, el proceso de oxidación por reactivo Fenton esta compuesto de cuatro etapas principales (Schrank, 2003):

- 1) Ajuste de pH
- 2) Reacción de oxidación
- 3) Neutralización coagulación
- 4) Y precipitación

Así mismo, cada sustancia orgánica es removida en dosis estratégicas de oxidación (relación $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$) y coagulación.

En el proceso Fenton la carga de contaminante se trata con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (reactivo Fenton) a presión atmosférica y temperatura entre 20 a 40 °C, siguiendo una apropiada política para el agregado del reactivo Fenton en condiciones ácidas y con la temperatura apropiada, el proceso puede alcanzar la degradación de los contaminantes orgánicos (Martínez y López, 2001) comprendiendo:

- I. Cambio estructural de los compuestos orgánicos que posibilitan el eventual tratamiento biológico posterior.
- II. Oxidación parcial que redundo en una disminución de la toxicidad del efluente.
- III. Oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin la necesidad de un tratamiento posterior.

Los factores que pueden afectar el desempeño de este proceso (Schrank, 2003) son:

- a) Concentración de Fe^{2+} , un exceso el Fe^{2+} puede contaminar el efluente con fierre en etapas posteriores
- b) Concentración de H_2O_2 , en exceso se puede presentar una auto descomposición del Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) en el agua, por el secuestro del radical hidroxilo por el H_2O_2 .
- c) pH del efluente los mejores rendimientos se han obtenido a pH de 2- 5, siendo más efectivo a pH de 3, a pH mayores de 5, se empieza a degradar el H_2O_2 .

d) Relación $\text{H}_2\text{O}_2 \gg \text{Fe}^{2+}$, si ocurre lo contrario se presentará el proceso de coagulación en lugar de la oxidación avanzada.

Los factores que más influyen en la eficiencia del proceso son las relaciones de oxidante a sustancia oxidada del ión ferroso/férrico empleadas (Sánchez, 2006). En general, el grado de mineralización es independiente del estado de inicial del hierro, sin embargo, la eficiencia y velocidad de mineralización son mayores cuando se parte de ión ferroso.

Como ventajas del proceso de tratamiento Fenton es modelo de reacción es menos complicado que los sistemas con adición UV (H_2O_2 / UV, foto-Fenton), ión residual puede ser removido como precipitado, el costo de aplicación del tratamiento Fenton es en general menor comparado con los otros procesos de oxidación avanzadas, es un proceso efectivo, confiable, robusto y económico para destruir casi todo tipo de compuestos orgánicos (Schrack, 2003; Martínez y López, 2001).

2.4.6 Procesos acoplados

Los procesos acoplados son alternativas de remoción de contaminantes que por sus características recalcitrantes son muy difíciles de remover de las aguas residuales por cualquier método tradicional de manera individual. El principio de aplicación de un proceso acoplado es que en cada etapa reducir el contaminante, apoyándose con la eficiencia individual de los procesos establecidos.

El éxito de los procesos acoplados para la eliminación de los contaminantes es el establecer la mejor secuencia de aplicación de los procesos individuales para obtener la máxima remoción del contaminante del agua.

2.4.7 Pruebas de Tratabilidad

El comportamiento de las aguas residuales tratadas varía apreciablemente de un tipo de agua a otro, por ello es necesaria la realización de pruebas experimentales en laboratorio o pruebas de tratabilidad para definir el tipo de proceso con que pueden ser

sometidas dichas aguas. El dimensionamiento de las unidades de tratamiento, la estimación de generación de lodos y en general el establecimiento de las condiciones de operación adecuadas, se fundamentan en modelos de simulación de los que a partir de experimentación a nivel laboratorio, se obtienen las constantes que aplicadas a un modelo matemático describen el comportamiento del proceso (Espinoza, 2003). La prueba de jarras es un equipo considerado como un ensayo de tratabilidad y como simulador en el laboratorio de las operaciones de los procesos de remoción de contaminantes en las aguas residuales (Figura 2.13).



Figura 2.13 Equipo para la prueba de jarras

2.5 Remoción de tensoativos no iónicos

Los procesos de tradicionales de remoción de contaminantes de agua residuales presentan dificultad en la remoción de los Nonilfenol etoxilados de las aguas, debido a que es una molécula ambifática que le da una característica hidrofóbica y otra lipofílica (Cserhádi, 1994). Esta doble afinidad Hidrofílica-lipofílica disminuye la producción de iones en solución acuosa, siendo poco sensibles a la presencia de electrolitos (Salager et al., 2004), disminuyendo sustancialmente la efectividad de los tratamiento de aguas residuales tradicionales.

2.5.1 Proceso de remoción de tensoactivos no iónicos

En la actualidad no existen estudios sobre un proceso efectivo para la remoción de estos contaminantes, pero existen reportes de los estudios realizados sobre el nivel de remoción de los Nonilfenol Etoxilados en las aguas por los métodos tradicionales, aunque la efectividad es baja, fue un buen punto de referencia para la realización de esta investigación. A continuación se mencionan los procesos utilizados para la remoción de los Nonilfenol etoxilados:

2.5.1.1. Coagulación / Floculación

El proceso Físicoquímico de coagulación / floculación para la remoción de los nonilfenol etoxilados consiste básicamente en: Adicionar sulfato de aluminio como coagulante y finalmente adicionar un polielectrólito aniónico como floculante. La floculación requiere un menor gradiente de agitación para impedir la rotura y disgregación de los flóculos ya formados (Huelgan, 2005).

El equipo utilizado para determinar la concentración óptima de coagulante y floculante es el equipo de jarras (Figura 2.13). En la eficacia de la coagulación influyen diversos factores entre los que destaca el pH y otras características físico-químicas del agua, así como una adecuada energía de agitación rápida para conseguir una apropiada dispersión del coagulante y proporcionar las necesarias colisiones entre las partículas para conseguir una óptima coagulación.

2.5.1.2. Adsorción

El proceso de adsorción consiste, en general, en la captación de las sustancias solubles presentes en la interfase de la solución. Puede definirse como un fenómeno superficial que implica a un adsorbato y un adsorbente debido a la aparición de fuerzas de interacción entre ambos. En el proceso de descontaminación de aguas, con carbón activado,

el mecanismo de adsorción implicado es de tipo físico fundamentalmente, lo cual permite resorber el contaminante una vez que se ha agotado la capacidad del adsorbente, gracias al carácter reversible de este tipo de adsorción (Sotelo et al., 2000).

El proceso de adsorción para la remoción de los nonilfenol etoxilados consiste en poner en contacto estos contaminantes con el carbón activado durante un tiempo de residencia definido, y posteriormente determinar el nivel de remoción del contaminante del agua final (Huelgan, 2005). El equipo utilizado para determinar la concentración óptima de carbón activado es el conocido equipo de jarras (Figura 2.13).

La capacidad de adsorción teórica del contaminante, por medio del carbón activado, se determina calculando, la isoterma de adsorción, es decir, la cantidad de adsorbato que puede retener un adsorbente en función de las características y de la concentración del adsorbato y de la temperatura.

2.5.1.3. Reactivo Fenton (Oxidación Avanzada)

El proceso Fenton, es una Técnica de oxidación avanzada (TOA) no fotoquímico, se basa en la generación de radicales hidroxilo a partir de peróxido de hidrógeno e ión férrico o ferroso mediante la reacción:



Lo anterior beneficia a la degradación de compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromaticos, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, formaldehído y octacloro p-dioxina, entre los que se encuentran los nonilfenol etoxilados; pero por otra parte, son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, como: acetona, ácido acético, ácido oxálico, parafinas y compuestos organoclorados (Doménech et al., 2005).

El desarrollo de este método se basa principalmente en poner en contacto con el efluente la relación estequiométrica molar $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{FeSO}_4$, durante un tiempo para promover

le mineralización de los compuestos orgánicos, posteriormente se realiza la determinación de la DQO correspondiente, para así valorar la remoción del contaminante.

El parámetro fundamental el proceso de oxidación por reactivo Fenton es el pH, recomendando realizarse en rangos de 3 a 4, pH mayores a 5 se realiza el proceso de coagulación y pH menores a 2, se inhibe el proceso de oxidación (Bishop et al., 1968)

La concentración del agua oxigenada en el reactivo Fenton dependerá lógicamente de la carga contaminante del agua residual, y bibliográficamente se tiene aproximaciones, un rango de entre 0.75 a 2 gramos de peróxido de hidrogeno por gramo de DQO (demanda química de oxígeno) del agua residual. Y respecto al sulfato ferroso se han determinado el intervalo de 5 a 25 gr de peróxido de hidrogeno por gramo de hierro (Eisenhauser, 1964).

La temperatura puede tener un efecto global incierto, ya que, por una parte, aumenta la velocidad de generación de radicales hidroxilo y, con ello, la velocidad de degradación del sustrato. Sin embargo, temperaturas superiores a 40°C reducen la eficiencia del sistema debido al incremento de la velocidad de descomposición de peróxido de hidrogeno en oxígeno y agua. Es por eso que las mayores aplicaciones del reactivo Fenton se realizan en rangos de temperatura de entre 20 a 40°C (Bigda, 1995).

Resultados reportados en la remoción de los nonilfenol etoxilados

Estudios realizados para la remoción del Nonilfenol etoxilado (tomando como patrón de referencia la DQO, por los métodos tradicionales como los procesos fisicoquímicos y adsorción) reflejaron un nivel de reducción de la DQO bajos:

- I. Mediante el proceso de coagulación / floculación presente una remoción de la DQO de un 8% .
- II. Mediante el proceso de adsorción con carbón activado una remoción de la DQO de un 12%.
- III. Otros investigadores han conseguido eliminar el nonilfenol etoxilado hasta un 32% con un sistemas de coagulación / floculación seguido del proceso de carbón activado (Huelgan, 2005).
- IV. Oxidación avanzada por reactivo Fenton presentaron un nivel de remoción del 60% de la DQO del contaminante (Schrank, 2003)

Lo anterior indica que la aplicación de estos métodos, de manera independiente, resulta ineficiente para la remoción del nonilfenol etoxilado.

III. METODOLOGÍA

Para cumplir con los objetivos planteados anteriormente, se realizará la siguiente metodología:

3.1. Selección de muestra, de un efluente, con contenido de nonilfenol etoxilados y determinación de la DQO (demanda química de oxígeno) de la misma.

3.2. Determinación de los parámetros de control en el proceso fisicoquímico para obtener la máxima remoción de la DQO.

3.3. Determinación de la relación estequiométrica, del reactivo Fenton, para disminuir a un máximo la DQO.

3.4. Determinación de la concentración de carbón activado para obtener la máxima adsorción (máxima remoción de la DQO)

3.5. Determinación del costo por metro cúbico de agua tratada, incluyendo el manejo de la producción de lodos en el proceso acoplado (fisicoquímico, oxidación avanzada y adsorción).

A continuación se explica detalladamente cada una de estas etapas.

3.1. Selección de la muestra, de un efluente, con contenido de nonilfenol etoxilados y determinación de la DQO (demanda química de oxígeno) de la misma.

La muestra de agua residual con la presencia del nonilfenol etoxilado, fue tomada de la planta de tratamiento de aguas de la empresa A P Resinas S.A. de C.V., empresa ubicada en la ciudad de San Juan del Río, Querétaro (Figura 3.1), dedicada a la producción de emulsiones, base agua, cuya aplicación es en el área de pinturas, texturizados, impermeabilizantes, entre otros; y donde una de las materias primas importantes, para dicho proceso, son los nonilfenol etoxilados.



Figura 3.1 Planta de tratamiento de aguas de la empresa A P Resinas S.A. de C.V

Tomada la muestra, se realizó la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO).

Cuantificación de la Demanda Química de Oxígeno:

La determinación se realizó de acuerdo con la norma Mexicana NMX-AA -030-2000, la cual determina la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. La muestra se conservó en refrigeración a 4 °C. Adicionalmente, se le agregó ácido sulfúrico hasta lograr un $\text{pH} < 2$. Se aplicó el método de reflujo cerrado, que consiste de los siguientes pasos:

- a) Se adiciona la muestra y el blanco a los viales estándares para la medición de la DQO marcado por el método y se agita vigorosamente.
- b) Se colocan los viales a reacción dentro del reactor, marca: HACH, modelo: DR 2000, previamente calentado a 150 °C, por un espacio de 2 horas.
- c) Se dejan enfriar los viales a temperatura ambiente.

- d) Posteriormente se procede a la medición en el espectrofotómetro. Marca: HACH, modelo: DR 2800
- e) Finalmente el espectrofotómetro da la concentración de DQO en ppm (partes por millón) para cada una de las muestras sometidas a la prueba.

3.2. Determinación de los parámetros de control, en el proceso fisicoquímico, para obtener la máxima remoción de la DQO.

Las pruebas que permiten determinar los parámetros de control, para obtener la máxima remoción de la DQO, por el proceso fisicoquímico, se realizaron aplicando el método de coagulación / floculación por barrido (o arraste), con el uso del equipo de prueba de jarras, consistente en los siguientes pasos:

- a) Se preparan las siguientes soluciones:

Sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3$) al 15 %:

Se disuelven 150 g de sulfato de aluminio y se afora a 1000 ml con agua destilada.

Oxido de Calcio (CaO) al 7.5%:

Se disuelven 75 g de óxido de calcio y se afora a 1000 ml con agua destilada

Floculante (0.1 %):

Se disuelve 1 g de polielectrólito aniónico en 1000 ml de agua

- b) Se preparan las jarras con 500ml del agua residual problema y se les determina el pH.

Preparación de muestras:

A cada uno de los cinco vasos del equipo de jarras se le adicionaron 500 ml del agua residual problema y se determinó el pH de la muestra.

Determinación del pH:

El valor del Potencial de Hidrogeno (pH) juega un papel crucial, en la etapa de coagulación, en el tratamiento de aguas. Este parámetro debe ser adecuado para diferentes procesos de tratamiento y, para la existencia de la mayoría de la vida biológica, puede ser muy restrictivo y crítico, pero generalmente es de 6.5 a 8.5. En este estudio, las mediciones se hicieron con un medidor portátil de pH, marca: Conductronic, modelo: PC18, verificando la calibración del equipo y utilizando como base a la norma NMX-008-SCFI-2000. Una vez calibrado, se procedió a tomar lecturas de las muestras desconocidas, sumergiendo el electrodo en la muestra y cuidando que no tocara las paredes del recipiente y el fondo. Una vez estabilizado, se tomó la lectura y se registró el valor de pH correspondiente. Se realizaron 3 mediciones por muestra.

Prueba de jarras:

La prueba de jarras permitió determinar los parámetros de diseño y control bajo condiciones estandarizadas, de las diferentes combinaciones de dosis de coagulante, concentración, pH, tiempo de mezcla rápida, gradiente de velocidad así como el tiempo de sedimentación, después de las cuales se mide la turbiedad del sobrenadante (agua clarificada) que es el parámetro que permite determinar las mejores condiciones que se obtienen de las pruebas. Con este ensayo se modifica: la turbiedad, el color, el pH, bacterias, algas y otros compuestos en estado coloidal. Esta prueba consiste en poner varias muestras del agua cruda en jarras y agitarlas simulando los procesos de la planta. A estas jarras se le agregan diferentes concentraciones de los materiales químicos utilizados como coagulantes. Se deja un apropiado tiempo de mezcla rápida para la formación del Floc y luego un tiempo de sedimentación adecuado. En este trabajo, para realizar la prueba de jarras, se emplearon las siguientes sustancias de prueba: Sulfato de Aluminio, óxido de calcio y polielectrolito aniónico. Las dosis para cada uno de ellos fue variada.

Selección de la concentración optima:

Los pasos que se aplicaron para realizar la prueba de jarras fueron tomados del manual del CEPIS (1981). Se pesó la cantidad en gramos del reactivo a utilizar, y se colocó en cada vaso de precipitados un volumen de 1000 ml de agua cruda medidos con probeta. Posteriormente se colocaron los vasos de precipitados debajo de cada propela. La primera jarra se utilizó como control usando agua cruda sin adición de reactivo. Posteriormente se adicionó el coagulante a cada jarra en la dosis respectiva dejando un tiempo de 20 segundos entre jarra y jarra. El coagulante se adicionó cerca del eje de la propela para ayudar a un mejor mezclado. Se dejó la agitación por espacio de 60 segundos a una velocidad de 100 rpm, luego se disminuyó la velocidad de agitación a 40 rpm, una vez que alcanzó esta velocidad, se dejó reposar por 15 minutos. Pasado este tiempo, se detuvo la agitación y se anotó el tiempo en el que inició la sedimentación hasta el momento en que finalizó. El agua tratada obtenida de las pruebas de jarras se analizó para los mismos parámetros realizados al agua cruda. Cabe mencionar que se repitió el mismo procedimiento para los tres coagulantes de prueba. De esta manera se logró evaluar la efectividad de los coagulantes y la caracterización de las aguas tratadas para las dosis evaluadas.

c) El proceso de coagulación / floculación:

Se enumeraron los 5 vasos de la prueba de jarras, y a cada uno de ellos se les adicionó 500 ml de la muestra de agua en estudio, posteriormente se agregaron diferentes cantidades, en mililitros, de la solución de sulfato de aluminio al 15 %, equivalente a un rango de concentraciones de entre 10 y 80 ppm de Sulfato de Aluminio ($Al_2(SO_4)_3$). Alternadamente se adicionó el óxido de calcio en diferentes concentraciones, verificando en todo momento que, en la mezcla de sulfato de aluminio-óxido de calcio, el pH se encuentre en un rango de 7 a 8. Considerando que, trabajar sobre estos rangos, se asegura una mejor coagulación. Posteriormente se agitó cada muestra a 100 rpm durante 1 minuto y después se disminuyó la velocidad de agitación a 40 rpm, adicionando el floculante (polielectrólito aniónico a una concentración de 0.1 %) durante 10 minutos, y por último se dejó sedimentar 15 minutos. Posterior a la floculación se filtró el lodo precipitado con

Papel Whatman 40 (8 micras). Finalmente, al licor mezcla (agua tratada) se le realizó la determinación de la DQO, con base en la norma: NMX-AA-030-SCFI-2001, aplicando el método de reflujo cerrado, descrito anteriormente.

La prueba de jarras se repitió varias veces para encontrar la relación de sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) - óxido de calcio (CaO) que lograra disminuir a un máximo la concentración de la demanda química de oxígeno.

d) Finalmente se determinó el porcentaje de remoción de DQO con base en la siguiente ecuación:

$$\% \text{ remoción de DQO} = \frac{\text{DQO}_1 - \text{DQO}_2}{\text{DQO}_1} \times 100$$

Donde:

DQO_1 = Demanda química de oxígeno inicial

DQO_2 = Demanda química de oxígeno final

3.3. Determinación de la relación estequiométrica, del reactivo Fenton (H_2O_2 / FeSO_4), para disminuir a un máximo la DQO.

Como se explicó anteriormente, el reactivo Fenton, conocido como Técnica de Oxidación Avanzada no fotoquímica, se fundamenta en la generación de radicales hidroxilo a partir del peróxido de hidrógeno y usando como catalizador los iones hierro provenientes del sulfato ferroso heptahidratado. Por lo anterior, para determinar la relación estequiométrica de reactivo Fenton, para la oxidación avanzada, se requirió del uso de equipo de prueba de jarras, y se desarrolló con base en la siguiente metodología:

a) Se prepararon las siguientes soluciones:

Agua oxigenada (H_2O_2) al 5%

50 ml de agua oxigenada y aforar a 500 ml con agua destilada

Sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) al 1%.

Disolver 10 g de sulfato de hierro y aforar a 1000 ml con agua destilada.

Ácido Fosfórico (H₃PO₄) al 20%

Diluir 20 ml de ácido fosfórico y aforar a 200 ml con agua destilada.

Hidróxido de sodio (NaOH) al 10 %

Diluir 50 ml de hidróxido de sodio y aforar a 500 ml con agua destilada.

b) Se prepararon jarras de 500 ml de agua tratada obtenida del proceso fisicoquímico anterior.

A cada muestra se le ajustó el pH de 3 – 5 utilizando, para ello, ácido fosfórico al 20%. Debido a que el parámetro fundamental, del proceso de oxidación por reactivo Fenton, es el pH, es recomendable trabajar éste último en rangos entre 4 a 5, ya que para valores de pH mayores a 5 se realiza el proceso de coagulación, y para valores de pH menores a 2 se inhibe el proceso de oxidación (Bishop et al., 1968).

Después de tener ajustado el pH, cada muestra se sometió a diferentes relaciones estequiométricas de H₂O₂/FeSO₄, agitándolo vigorosamente durante 1hr.

c) Finalizado el tiempo de la reacción, entre el peroxido de hidrogeno y el sulfato ferroso (H₂O₂/FeSO₄), se procede a neutralizar la mezcla -con hidróxido de sodio (NaOH) al 10%- hasta llegar a un pH entre 7 y 8 agitándolo durante 1 min.

d) Se dejó sedimentar por un periodo de 15 minutos.

e) Trascurrido el tiempo de sedimentación, se filtró la muestra para eliminar el lodo producido, con un Papel Whatman 40 (8 micras).

f) Posteriormente, al agua tratada por este método, aplicando el reactivo Fenton, se procedió a la determinación de la DQO con base en la normatividad mexicana:

NMX-AA-030-SCFI-2001, aplicando el método de reflujo abierto, descrito anteriormente.

- g) Finalmente se determinó el porcentaje de remoción de DQO en base a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ remoción de DQO} = \frac{\text{DQO}_1 - \text{DQO}_2}{\text{DQO}_1} \times 100$$

Donde:

DQO_1 = Demanda química de oxígeno inicial

DQO_2 = Demanda química de oxígeno final

3.4. Determinación de la concentración de carbón activado para obtener la máxima adsorción (máxima remoción de la DQO)

El proceso de adsorción, en el tratamiento de aguas, implica la separación del soluto (adsorbato) de la disolución y su concentración en la superficie de un sólido (adsorbente) hasta que se establece un equilibrio dinámico en dicha superficie, entre la concentración de soluto que permanece en disolución y la concentración superficial de soluto. En el equilibrio, existe una distribución definida de soluto entre las fases líquida y sólida. La relación de distribución, o partición, es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción. La manera usual de describir esta distribución es expresar la cantidad de sustancia adsorbida por unidad en peso de adsorbente, q_e , como una función de la concentración residual de equilibrio de la sustancia que permanece en la fase líquida, C_e . La ecuación de este tipo se denomina isoterma de adsorción. Las isotermas experimentales son útiles ya que describen la capacidad de adsorción y, por ende, facilitan la evaluación de la viabilidad del proceso para una determinada aplicación, así como para determinar las condiciones óptimas de trabajo.

Se han desarrollado varios modelos de equilibrio para describir la relación de las isotermas de adsorción. Ningún modelo ha demostrado ser aplicable de manera general: aquel que representa de manera precisa un sistema particular, bajo determinadas

condiciones de operación, falla completamente al variarlas (fenómeno completamente comprensible si se tienen en cuenta las suposiciones asociadas a sus respectivas deducciones). Sin embargo, los dos modelos más usados en bibliografía, referente a la adsorción de compuestos orgánicos sobre carbón activado, son el de Langmuir y el de Freundlich.

El **modelo de Langmuir** viene representado por la ecuación (1):

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

Donde:

Q^0 : es la concentración de adsorbato por peso unitario de adsorbente que forma una monocapa completa en la superficie, es decir, la capacidad límite de adsorción

b : una constante del modelo, también llamada coeficiente de adsorción, que se encuentra relacionada con la entalpía de adsorción.

q_e : cantidad de sustancia adsorbida por unidad en peso de adsorbente

C_e : la concentración residual de equilibrio de la sustancia que permanece en la fase líquida

La ecuación (1) se puede linealizar, como se muestra a continuación:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{b Q^0} \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

La ecuación (2) indica que, si se cumple el modelo, al representar la inversa de q_e frente a la inversa de C_e se obtendrá una línea recta de ordenada en el origen $1/Q^0$ y pendiente igual a $1/bQ^0$.

La ecuación del **modelo de Freundlich** tiene la forma general:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Donde:

K_F y n son constantes características del sistema.

Éste es un modelo empírico, aunque se admite que K_F es una indicación aproximada de la capacidad de sorción y $1/n$, de la intensidad de sorción.

Los datos experimentales se ajustaron usando la formula logarítmica de la ecuación (3):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

De manera que, según la ecuación (4), al representar $\log q_e$ frente a $\log C_e$, se obtendrá una línea recta de pendiente $1/n$ y ordenada en el origen $\log K_F$.

Para llevar a cabo los experimentos de equilibrio de adsorción, se utilizó la prueba de jarras y los ensayos se realizaron a temperatura ambiente. A continuación se explica la metodología utilizada:

- a) Se pesaron las distintas cantidades de carbón a utilizar (5, 10, 20, 30 y 40 g), el adsorbente se humedeció con agua destilada antes de su introducción en los recipientes en los que se llevó a cabo los experimentos de contacto, con el objeto de minimizar la formación de burbujas de aire en el interior del sólido.
- b) Se adicionaron las distintas dosis de carbón activado en vasos de precipitado de 1000 ml de capacidad total. A cada uno de ellos se le agregó 400 ml del agua tratada por el proceso de oxidación avanzada (con el reactivo Fenton), con lo que se desplazaron la moléculas de agua que pudiesen estar ocupando centros activos del adsorbente, debido a la mayor afinidad de éstos hacia los compuestos orgánicos.

- c) Se impuso una velocidad de agitación de 100 rpm y se dejó transcurrir un tiempo de contacto de 1 h. En todos los experimentos se consideró un blanco (un vaso de precipitado al que no se le adicionó adsorbente), con el objetivo de tener en cuenta la pérdidas por evaporación y/o adsorción sobre las paredes, es decir, variaciones de la concentración final de nonilfenol etoxilado presente en la disolución no provenientes del proceso de adsorción, propiamente dicho.
- d) Una vez transcurrido el tiempo de contacto, se separó la mezcla por filtración con un Papel Whatman 40 (8 micras) y el filtrado se almacenó en viales de cristal, bajo refrigeración, hasta su análisis por triplicado.
- e) Con los resultados obtenidos se obtuvieron las graficas de las isothermas de Langmuir y el de Freundlich.
- f) Finalmente al filtrado se le analizo DQO y se evaluó el porcentaje de remoción con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ remoción de DQO} = \frac{\text{DQO}_1 - \text{DQO}_2}{\text{DQO}_1} \times 100$$

Donde:

DQO₁ = Demanda química de oxígeno inicial

DQO₂ = Demanda química de oxígeno final

3.5. Determinación del costo por litro de agua tratada, incluyendo el manejo de la producción de lodos en el proceso acoplado (fisicoquímico, oxidación avanzada y adsorción).

La determinación del costo al utilizar el método acoplado: fisicoquímico, oxidación avanzada y absorción para la remoción de nonilfenol etoxilado, se realizó considerando los siguientes rubros:

- a) *Gastos de equipos de inversión para implementar el sistema acoplado para el tratamiento de nonilfenol etoxilados.* Para ello se investigaron el precio de cada uno de los siguientes equipos, señalándose dichos precios en el apartado de resultados, como se muestra en el Cuadro 3.1.

Cuadro 3.1. Equipos necesarios para la implementación del sistema acoplado

Equipo	Capacidad
Coagulador	10 l/s
Floculador de contacto de sólidos (hidráulico)	10 l/s
Sedimentador	10 l/s
Equipo de adsorción	10 l/s

- b) *Gasto de insumos químicos para la implementación del sistema de tratamiento acoplado.* Los productos químicos que se deben de adquirir para llevar a cabo el proceso acoplado, se muestra en el Cuadro 3.2 y se investigó el costo de cada uno.

Cuadro 3.2. Insumos químicos

Producto químico	Presentación
Sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).	sólido
Oxido de calcio (CaO)	sólido
Peroxido de hidrógeno (H_2O_2)	líquido
Sulfato ferroso (FeSO_4)	sólido
Ácido Fosfórico (H_3PO_4)	líquido
Floculante: polielectrólito aniónico	líquido
Hidróxido de sodio (NaOH)	líquido

- c) *Gasto energético para el tratamiento.* El gasto energético se calculó con base en los equipos que se utilizan, considerando los kilowatts por m^3 tratado.

- d) *Gasto por tratamiento y/o disposición de residuos generados por el tratamiento.* El sistema acoplado propuesto para el tratamiento de los nonil fenol etoxilados genera residuos sólidos durante tres etapas del sistema: la coagulación, floculación y el proceso de oxidación avanzada. Para el cálculo del costo se determinó la cantidad de lodo producido por cada una de estas etapas con base en la cantidad de agua tratada. Cabe señalar que el costo es con base en la cantidad de volumen que se genera en total (como se observa en la siguiente ecuación) ya que la empresa responsable del manejo de residuos sólidos cobra con referencia al volumen de lodos.

$$V_t = V_{cf} + V_o$$

Donde:

V_t: volumen total de residuos sólidos generados

V_{cf}: volumen de lodos generados durante la coagulación-floculación.

V_o: volumen de lodos generados durante el proceso de oxidación avanzada

$$C_{VR} = V_t C_u$$

Donde:

C_{VR}: Costo por volumen de lodos generados

V_t: peso total de residuos sólidos generados (ton)

C_u: costo por tonelada de residuos sólidos.

- e) Finalmente se obtendrá el costo por litro de agua tratada.

$$E = a + b + B + d + e + f + w + u$$

Donde:

E: Suma de *gastos* anuales por explotación *de funcionamiento* del sistema de tratamiento y canalización

a: Electroenergía y combustible

b: Material, incluyendo productos químicos utilizados para el tratamiento del agua

B: costos de amortización del sistema incluyendo reparaciones generales

d: Mano de obra

e: Costo del agua

f: otros costos directos

w: costos *gastos* generales relacionados con el funcionamiento de la canalización

u: gastos indirectos (no directo relacionado con el funcionamiento – seguros, cafecito, fiestas, coche para el jefe etc.)

$$C = \frac{E}{Q}$$

Donde:

C: Costo por m³ de agua tratada

Q: Caudal por año

Q_d: Caudal diario

$$Q = 365 Q_d$$

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos para cada una de las etapas explicadas anteriormente en el apartado de la metodología. Se pueden apreciar los porcentajes de remoción de la DQO para cada una de las etapas (proceso fisicoquímico, oxidación avanzada y adsorción) del tratamiento del agua residual. A continuación se muestran los resultados, desglosados de la siguiente manera:

4.1. Selección del lugar de muestreo del agua residual, con contenido de nonilfenol etoxilados, y resultados de la determinación de la DQO (demanda química de oxígeno).

4.2. Resultados del proceso fisicoquímico para la determinación de los parámetros de control para obtener la máxima remoción de la DQO.

4.3. Resultados de la relación estequiométrica, del reactivo Fenton, para disminuir a un máximo la DQO.

4.4. Resultados de la determinación de la concentración de carbón activado para obtener la máxima adsorción (máxima remoción de la DQO)

4.5. Resultados del costo por metro cúbico de agua tratada, incluyendo el manejo de la producción de lodos por el proceso acoplado (fisicoquímico, oxidación avanzada y adsorción).

4.1. Selección de lugar de muestreo del agua residual, con contenido de nonilfenol etoxilados, y resultados de la determinación de la DQO (demanda química de oxígeno).

Como se mencionó anteriormente, la muestra de agua residual, con la presencia del nonilfenol etoxilado, fue tomada de la planta de tratamiento de aguas de la empresa A P Resinas S.A. de C.V., empresa ubicada en la ciudad de San Juan del Río, Querétaro. La muestra fue tomada en el cárcamo de llegada a la planta de tratamiento como se muestra en la Figura 4.1.



Figura 4.1. Lugar de muestreo

Durante un periodo de seis meses, se estuvieron tomando muestras del cárcamo (Figura 4.1), mismas a las que se les analizaba inmediatamente su concentración de DQO, la cual tuvo una variación en un rango de 21 000 ppm a 30 000 ppm.

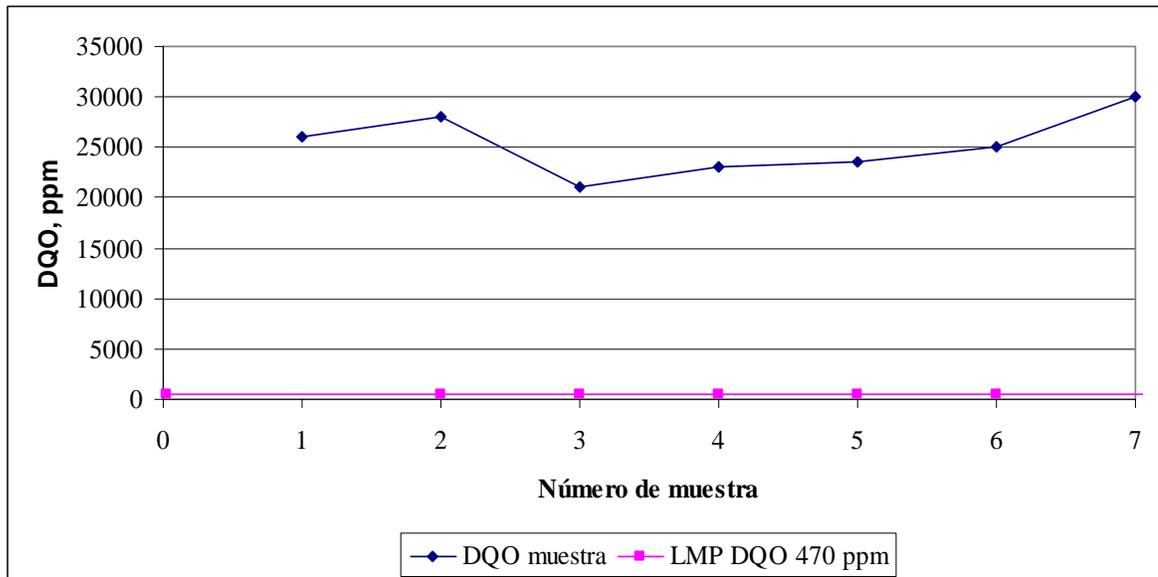


Figura 4.2. Resultados de la variación de la DQO durante el muestreo

En la Figura 4.2 se muestran los resultados de DQO durante todo el periodo de muestreo.

Es importante destacar que la variación que se da en la concentración de DQO se debe principalmente al gran contenido de nonilfenol etoxilados que contiene el agua. Como se mencionaba anteriormente, un gramo de nonilfenol etoxilados, en un litro de agua, representa una DQO de 2,300 ppm. Este efluente representa una contaminación muy fuerte para el medio ambiente por lo que no se puede verter hacia algún cuerpo receptor porque puede causar daños irreversibles. Por ello, en esta investigación se buscó obtener valores de DQO por debajo de 470 ppm, como lo establece el Reglamento para el control de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado del estado de Querétaro, en el capítulo segundo del artículo 9.

Paralelamente a las muestras se les analizó el pH, el cual varió entre 6 y 9. En la Figura 4.3 se muestran los resultados de pH durante todo el periodo de muestreo.

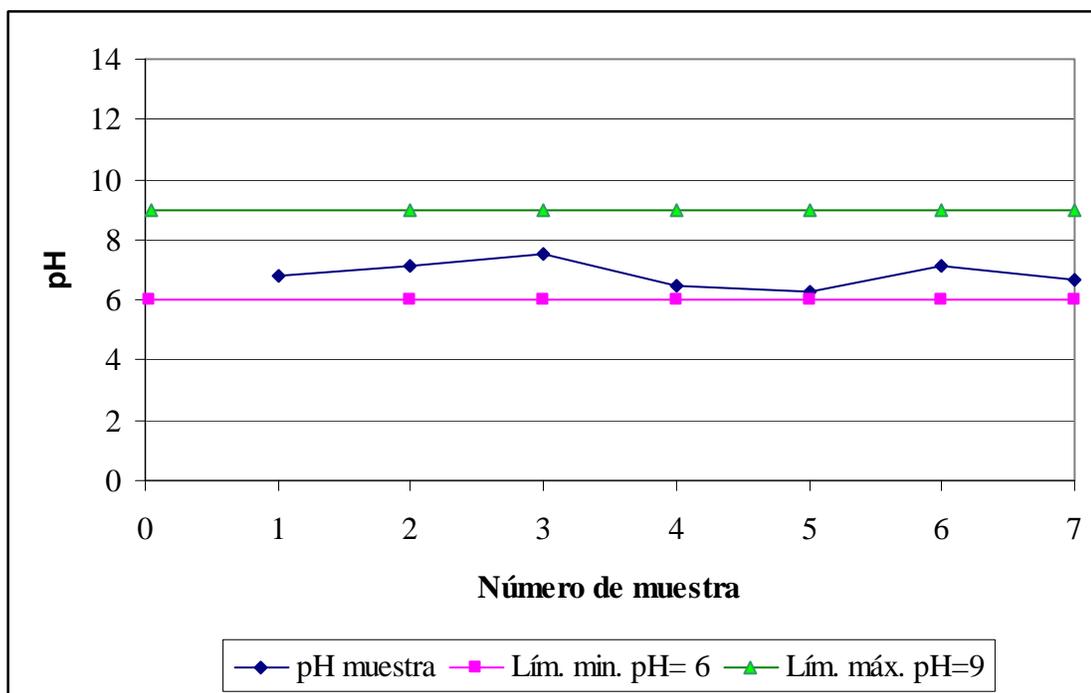


Figura 4.3. Resultados de la variación del pH durante el muestreo

4.2. Resultados del proceso fisicoquímico para la determinación de los parámetros de control para obtener la máxima remoción de la DQO.

El proceso fisicoquímico, que se aplicó en esta investigación, fue la coagulación por barrido, que es aquella donde se aplica una dosis de alúmina (Sulfato de aluminio) suficientemente alta para formar un precipitado de hidróxido de aluminio, que físicamente arrastra, de la suspensión, a las partículas coloidales. Debido a que la distancia entre las partículas es mayor, las fuerzas de atracción son menores y se requiere mayor cantidad de coagulante y energía para desestabilizarlas, lo que aumenta el potencial zeta y el tiempo de reacción. Además de usar el sulfato de aluminio como coagulante, se adicionó óxido de calcio para aumentar el barrido de las partículas y, con ello, tener una mejor eficiencia.

Para la realización del proceso fisicoquímico, por el sistema de coagulación/floculación por arraste, se llevaron a cabo una serie de pruebas de jarras donde se establecieron las condiciones de operación como se muestra en el Cuadro 4.1.

Cuadro 4.1. Parámetros básicos de operación para el proceso de coagulación/floculación

Proceso	Agitación (rpm)	Tiempo (min)
Coagulación	120	5
Floculación	40	10
Sedimentación	0	15

Después de establecer las condiciones en que operaría el equipo de jarras, se procedió a realizar una serie de pruebas de jarras para encontrar la concentración de coagulantes (sulfato de aluminio-óxido de calcio) y floculante, que disminuyeran al máximo la concentración de la DQO, pero sin alterar las siguientes consideraciones:

- La adición del sulfato de aluminio debe ser tal que la mezcla, al final de su adición, no descienda por debajo de un pH de 5.6.

- La mezcla final de sulfato de aluminio con óxido de calcio, en el agua residual para cada etapa, debe encontrarse en un rango de pH entre 7 y 8.

Como se mencionó anteriormente se realizaron una gran cantidad de pruebas de jarras para encontrar la concentración más adecuada de coagulantes y floculante, a continuación, en el cuadro 4.2, se muestran algunos de los resultados más representativos.

Estas pruebas fueron la base para la selección de la mejor concentración del sulfato de aluminio y óxido de calcio, para el sistema de coagulación, y así obtener la máxima remoción de la DQO.

La muestra tenía una DQO inicial de 23000 ppm, fue sometida a dos etapas de coagulación, haciendo seis pruebas diferentes, donde se variaba la concentración de sulfato de aluminio y óxido de calcio. En el Cuadro 4.2 se muestran las concentraciones usadas de sulfato de aluminio y óxido de calcio para cada una de las siete pruebas en cada etapa, así como el pH y finalmente en la última columna la DQO obtenida al final de la aplicación de las dos etapas.

Cuadro 4.2. Resultados obtenidos del proceso fisicoquímico: coagulación / floculación

No. de prueba	ETAPA 1			ETAPA 2			Floculante ppm	DQO _F ppm
	Al ₂ (SO ₄) ₃ ppm	CaO ppm	pH	Al ₂ (SO ₄) ₃ ppm	CaO ppm	pH		
I	90	15	8-9	30	30	7.3	6	2900
II	150	30	9-10	150	30	7.4	6	2500
III	150	45	7-8	90	0	7.6	6	2800
IV	120	45	8-9	120	0	7.2	6	3000
V	90	30	7.5-8.5	150	30	6.9	6	2600
VI	30	30	7.5	120	30	7.2	6	2400
VII	30	15	7	120	30	7.1	6	2200

En la Figura 4.4 se puede observar la DQO final obtenida en cada una de las siete pruebas, realizadas después de haber aplicado el tratamiento fisicoquímico; además se muestra también el porcentaje de remoción para cada una de ellas.

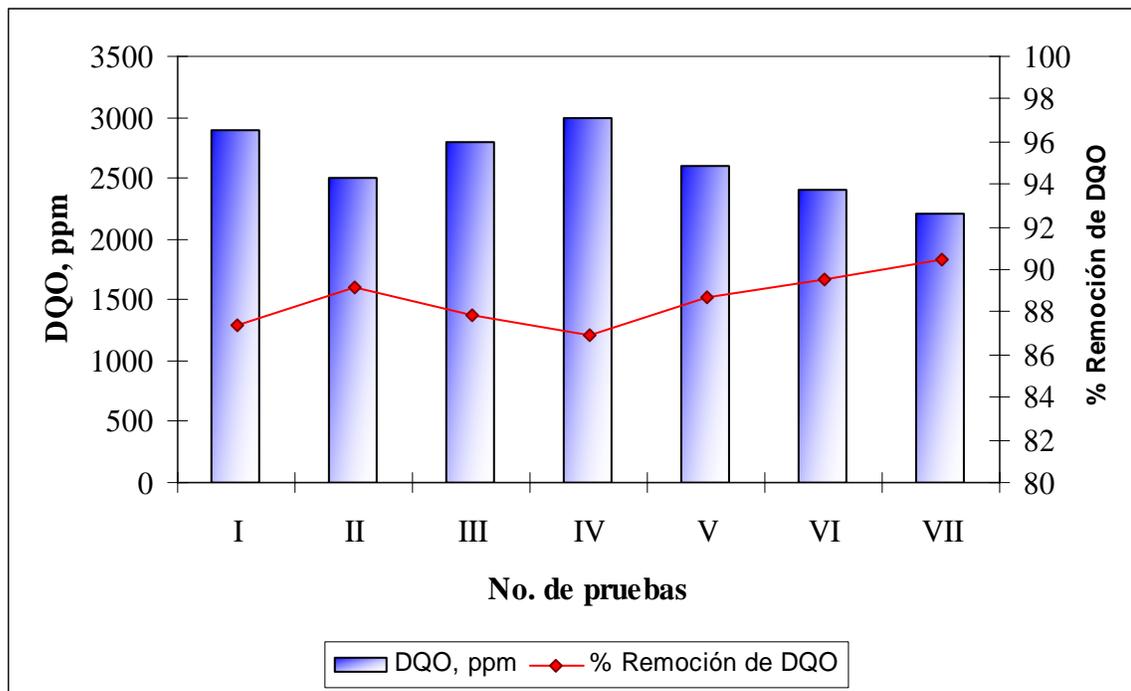


Figura 4.4 DQO al final del proceso fisicoquímico y el porcentaje de remoción de cada una de las pruebas seleccionadas.

Con base en los resultados obtenidos, se puede apreciar que la prueba identificada con el número VII (Figura 4.4) fue la que presentó mejores resultados, ya que al iniciar con una DQO de $\cong 23000$ ppm (después de aplicar el doble proceso fisicoquímico) se obtuvo al final una DQO $\cong 2200$ ppm, lo que representa un porcentaje de remoción sobre la DQO del $\cong 90\%$. Para lograr este resultado se utilizó, en la primera etapa del proceso fisicoquímico, una concentración de sulfato de aluminio de 30 ppm y de 15 ppm de óxido de calcio; y en la segunda etapa se usó una concentración de sulfato de aluminio de 120 ppm y de 30 ppm de óxido de calcio. Finalmente, para la floculación se utilizó una concentración de 6 ppm del polielectrolito aniónico. Además, es importante señalar que al final del proceso fisicoquímico se tiene un pH prácticamente neutro, de 7.1.

En la Figura 4.5 se refleja, de una manera visual, el nivel de remoción de DQO con respecto a la intensidad del color de la muestra. Es evidente el cambio que se obtiene al

aplicar un doble proceso fisicoquímico y disminuir la DQO hasta un 90%. Con ello se obtienen porcentajes superiores de remoción a los reportados en la literatura (Huelgan, 2005). Sin embargo, una concentración de DQO de 2200 ppm no resuelve el problema de contaminación y del tratamiento del agua residual, ya que, como se mencionó anteriormente, se busca disminuir la DQO a valores por debajo de 470 ppm. Es por ello que se le aplica el proceso acoplado, consistente además del proceso fisicoquímico en la aplicación de un proceso de oxidación avanzada y seguido finalmente de un proceso de adsorción.

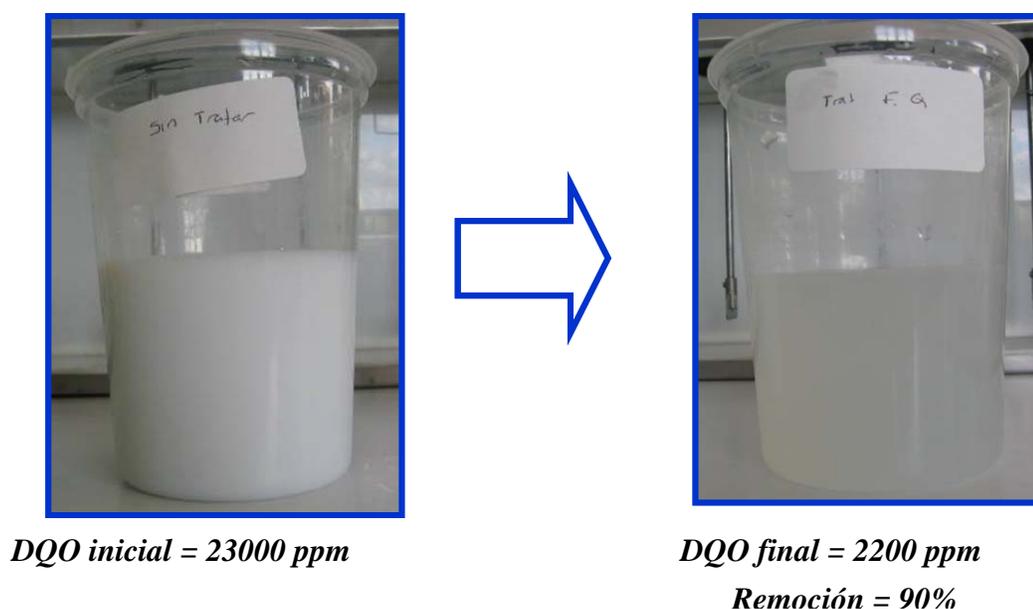


Figura 4.5 Nivel de remoción de la DQO en el proceso fisicoquímico.

Posterior a la determinación de la concentración de los coagulantes, sulfato de aluminio y óxido de calcio, con su respectivo floculante (polielectrólito aniónico), se procedió a realizar varias pruebas, con muestras de agua residual tomada en diferentes días, para verificar el porcentaje de remoción conforme a la DQO. Los resultados más representativos se pueden observar en el Cuadro 4.3 y la figura 4.6.

Cuadro 4.3. Resultados del porcentaje de remoción de DQO, al aplicar el proceso fisicoquímico a diferentes muestras de agua residual

Muestra de Agua	DQO _{Inicial} ppm	Proceso Fisicoquímico			DQO _{Final} ppm	% de Remoción de DQO
		[Al ₂ (SO ₄) ₃] (ppm)	[CaO] (ppm)	Floculante (ppm)		
1	26000	150	45	6	2500	90
2	28000	150	45	6	2680	90
3	21000	150	45	6	1700	92
4	23000	150	45	6	2200	90
5	23500	150	45	6	1800	92
6	25000	150	45	6	2100	92
7	30000	150	45	6	2900	90

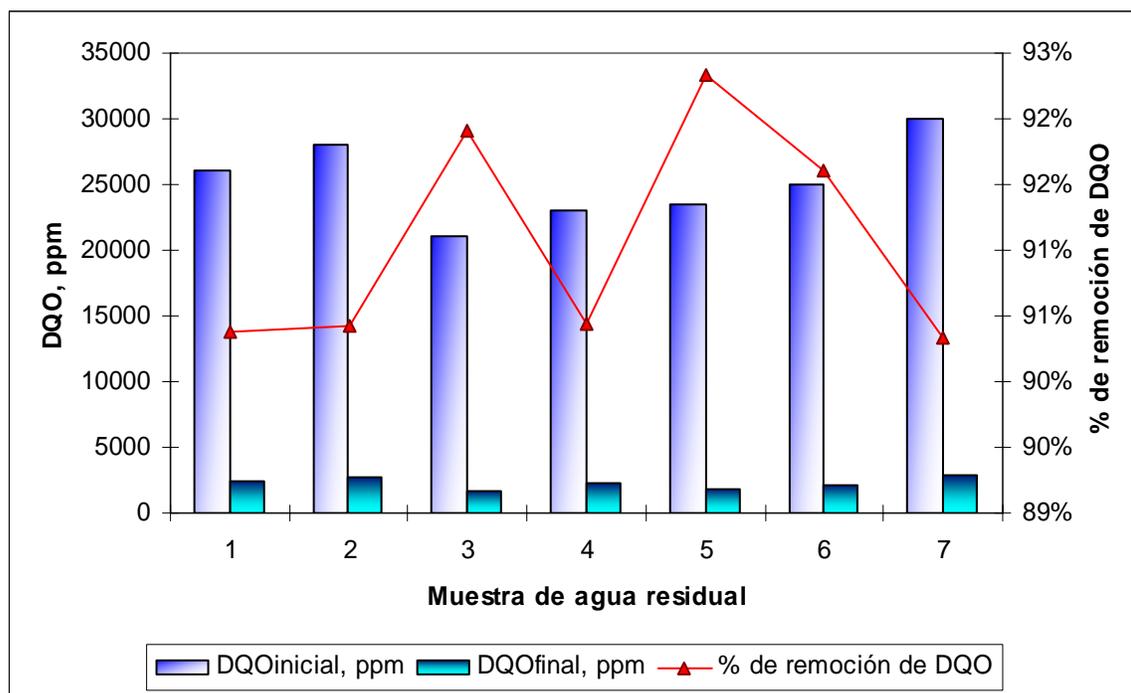


Figura 4.6. Resultados del porcentaje de remoción de DQO, para diferentes muestras de agua residual, después del proceso fisicoquímico

Finalmente, como se puede observar en la Figura 4.6, después de aplicar el doble proceso fisicoquímico a diferentes muestras de agua residual (sin importar la DQO inicial de cada una de ellas) siempre se llega a porcentajes de remoción, con respecto a la DQO, entre el 90 y 92 %; por lo cual queda establecido utilizar, en la primera etapa del proceso fisicoquímico, una concentración de sulfato de aluminio de 30 ppm y de 15 ppm de óxido de calcio, y en la segunda etapa una concentración de sulfato de aluminio de 120 ppm y de 30 ppm de óxido de calcio y, finalmente, para la floculación usar una concentración de 6 ppm del polielectrólito aniónico.

4.3. Resultados de la relación estequiométrica, del reactivo Fenton, para disminuir a un máximo la DQO.

Después de aplicar el proceso fisicoquímico y encontrar las concentraciones de coagulantes (sulfato de aluminio y óxido de calcio) y floculante (polielectrólito aniónico), que lograrán disminuir al máximo la DQO, se procedió con la muestra final de esta prueba a aplicarle el proceso de oxidación avanzada, en el que se utilizó el reactivo Fenton.

Los parámetros de operación para el proceso, utilizando el reactivo Fenton, fueron: mantener la agitación constante de 250 rpm durante un periodo de una hora.

El reactivo Fenton consiste, primeramente, la aplicación de una solución de sulfato ferroso (FeSO_4) y, posteriormente, de la adición de una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Cuadro 4.4. Resultados obtenidos en el proceso de oxidación avanzada aplicando el reactivo Fenton

DQO _{inicial} Ppm	Reactivo Fenton		Relación estequiométrica H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	DQO _{Final} ppm	% Remoción de DQO
	H ₂ O ₂ ppm	Fe ²⁺ ppm			
1750	50	400	1:8	1652	6
1900	100	400	1:4	1410	26
2300	200	400	1:2	1476	36
2038	600	1000	1:1.7	458	78
2038	600	800	1: 1.3	870	57
2038	600	600	1:1	2416	-19
2038	600	400	1:0.7	2548	-25
1956	800	400	2:1	3410	-74
1956	1200	400	3:1	3590	-84
1956	1600	400	4:1	3570	-83

Para buscar la mejor relación estequiométrica, entre el peróxido de hidrógeno y el sulfato ferroso, se realizaron un gran número de pruebas de jarras en donde se variaba la concentración de cada uno de ellos y, después de cada prueba, se determinaba la concentración final de DQO.

En el Cuadro 4.4 se observan los resultados obtenidos para el proceso de oxidación avanzada aplicando diferentes relaciones estequiométricas entre el peróxido de hidrógeno y el sulfato ferroso, así como la variación de la concentración de la DQO.

En la Figura 4.7 se puede observar el porcentaje de remoción de DQO, aplicando el proceso de oxidación avanzada, al utilizar el reactivo Fenton donde se varió la relación estequiométrica de H₂O₂/Fe²⁺.

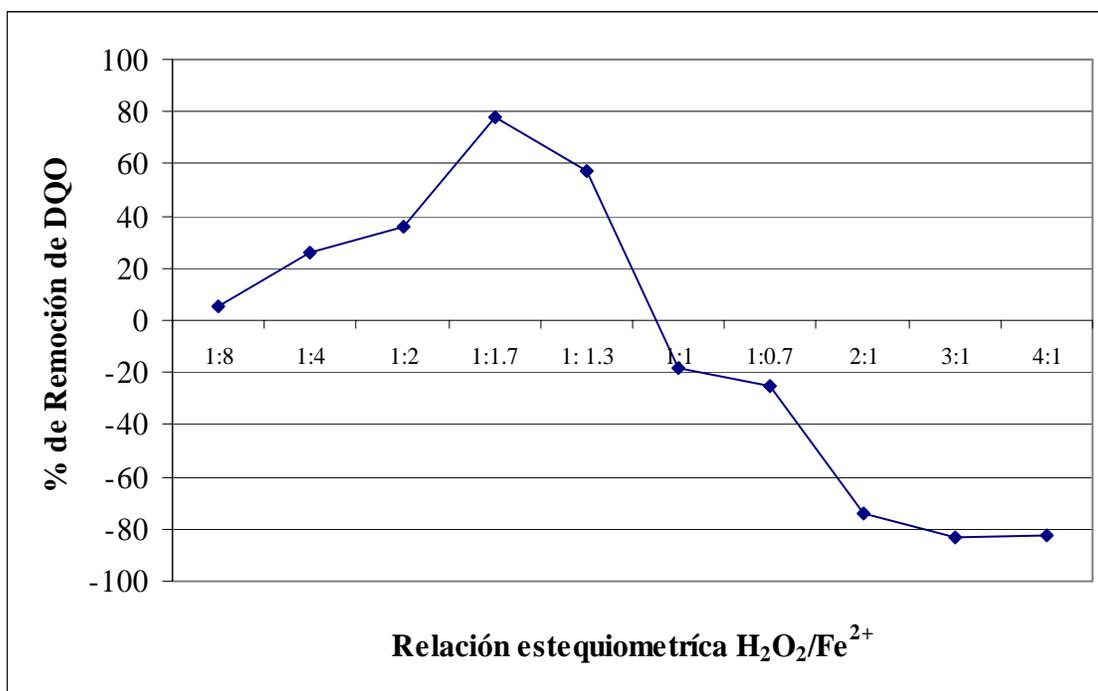
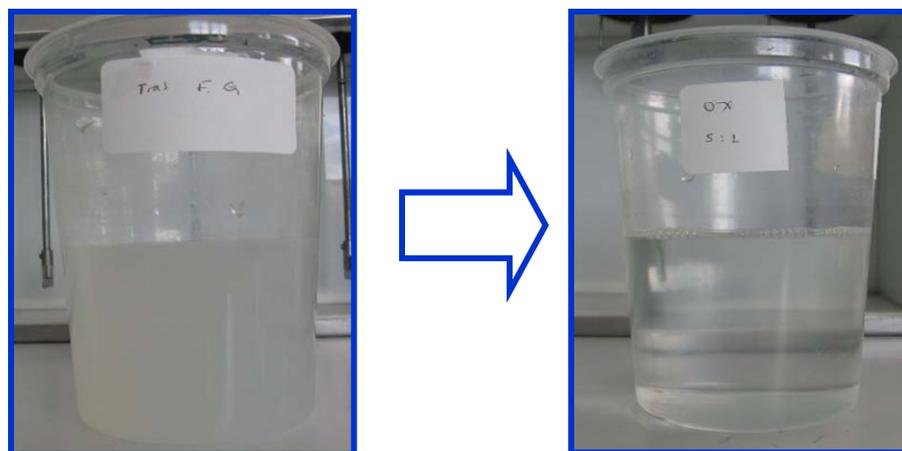


Figura 4.7 Porcentaje de remoción de DQO utilizando diferentes relaciones estequiométricas de H_2O_2/Fe^{2+}

Con base en los resultados obtenidos, se puede apreciar que, al utilizar una relación estequiométrica 1:1.66 de H_2O_2/Fe^{2+} (Figura 4.7), se obtiene el mejor resultado; ya que al iniciar con una DQO de $\cong 2038$ ppm (después de aplicar el proceso de oxidación avanzada) se obtuvo al final una DQO $\cong 458$ ppm, lo que representa un porcentaje de remoción de la DQO del $\cong 78\%$. Para lograr este resultado, se utilizó el reactivo Fenton con una concentración de peróxido de hidrógeno de 600 ppm y 1000 ppm de hierro. También se puede señalar que, conforme se aumente la concentración de peróxido de hidrogeno sobre la cantidad de sulfato ferroso, la concentración de la DQO aumenta, lo que ocasiona un efecto contrario a lo que se está buscando.

En la Figura 4.8 se refleja, de una manera visual, el nivel de remoción de DQO con respecto a la intensidad del color de la muestra. Es evidente el cambio que se obtiene al aplicar, después del proceso fisicoquímico, el proceso de oxidación avanzada y disminuir la

DQO en esta última etapa hasta un 78%. Con ello se obtienen porcentajes superiores de remoción a los reportados en la literatura (Huelgan, 2005). Sin embargo, una concentración de DQO de 458 ppm no resuelve completamente el problema de contaminación ni del tratamiento del agua residual, ya que, como se mencionó anteriormente, se busca disminuir la DQO a valores por debajo de 470 ppm; y aunque está por debajo 12 ppm, aún se requiere estar más por debajo de este valor. Es por ello que se le aplicará, después del proceso acoplado, un proceso de adsorción utilizando para ello carbón activado.



DQO inicial = 2038 ppm

DQO final = 458 ppm

Remoción = 78%

Figura 4.8 Nivel de remoción de la DQO en el proceso de oxidación avanzada, utilizando el reactivo Fenton.

Posterior a la determinación de la relación estequiométrica del reactivo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), que logró disminuir al máximo la DQO, se procedió a realizar varias pruebas con muestras de agua residual, tomada en diferentes días, para verificar el porcentaje de remoción de la DQO. Los resultados más representativos se pueden observar en el Cuadro 4.5 y la Figura 4.9.

Cuadro 4.5. Resultados del porcentaje de remoción de DQO al aplicar el proceso de oxidación avanzada a diferentes muestras de agua residual

DQO _{inicial} ppm	Reactivo Fenton		Relación estequiométrica H ₂ O ₂ / Fe	DQO _{final} ppm	% de Remoción de DQO
	H ₂ O ₂ (ppm)	Fe (ppm)			
2500	600	1000	1: 1.66	600	76.00
2680	600	1000	1: 1.66	620	76.87
1700	600	1000	1: 1.66	410	75.88
2200	600	1000	1: 1.66	532	75.82
1800	600	1000	1: 1.66	418	76.78
2100	600	1000	1: 1.66	490	76.67
2900	600	1000	1: 1.66	667	77.00

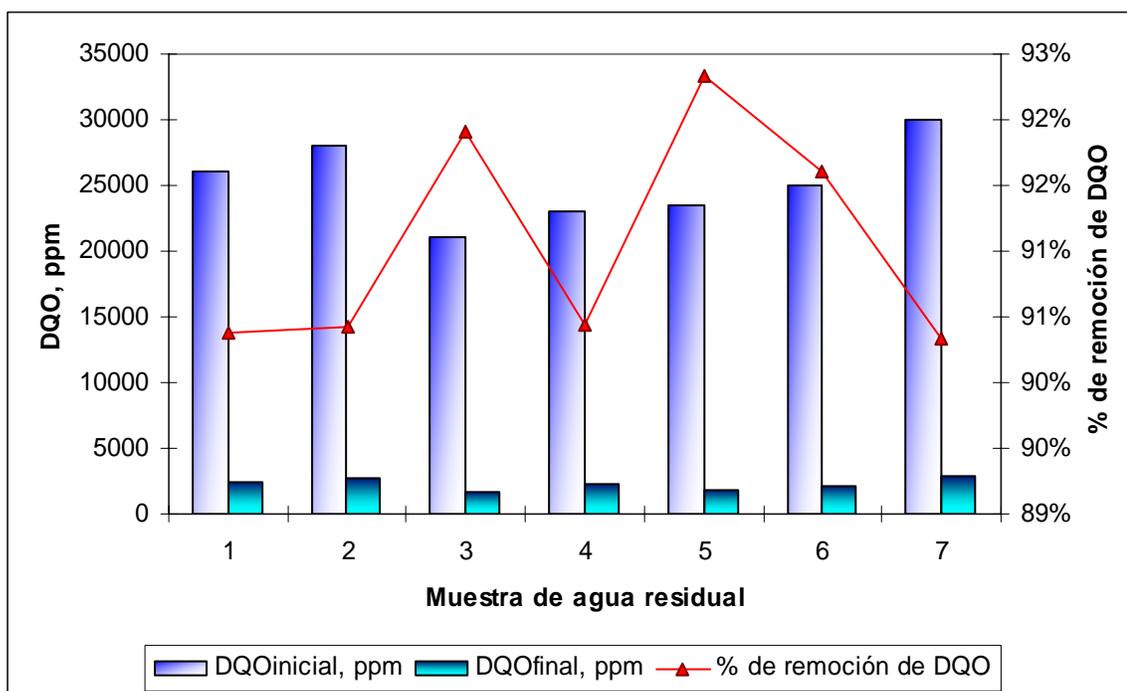


Figura 4.9. Resultados del porcentaje de remoción de DQO para diferentes muestras de agua residual al aplicar el proceso de oxidación avanzada

Finalmente, como se puede observar en la figura 4.9, después de aplicar el proceso de oxidación avanzada (utilizando el reactivo Fenton) con una relación estequiométrica de 1:1.66 de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, respectivamente, a diferentes muestras de agua residual (sin importar la DQO inicial de cada una de ellas) siempre se llega a porcentajes de remoción con respecto a la DQO aproximadamente del 76 %. Sin embargo, es importante destacar que con la combinación del proceso fisicoquímico y oxidación avanzada se logra tener un porcentaje de remoción de la DQO de aproximadamente 97 %, teniendo valores de DQO promedio de 533 ppm, por lo que aún es necesaria la aplicación del proceso de adsorción con carbón activado, para llegar a valores muy por debajo de lo que exige la normatividad mexicana.

4.4. Resultados de la determinación de la concentración de carbón activado para obtener la máxima adsorción (máxima remoción de la DQO).

Posterior a la determinación de los parámetros del proceso fisicoquímico y la oxidación avanzada, se procede finalmente a la aplicación del proceso de adsorción.

El proceso de adsorción consistió en aplicar diferentes concentraciones de carbón activado a una misma cantidad de muestra de agua residual ya tratada por el proceso fisicoquímico y oxidación avanzada, para después analizar la DQO y determinar el porcentaje de remoción. Las muestras de agua (400 ml) fueron colocadas en el equipo de jarras y a cada una de ellas se le adicionó diferente concentración de carbón activado que varió de 5 a 40 gramos. Se agitó a 100 rpm durante 1 hora; posteriormente se filtró y se analizó la DQO. Los resultados obtenidos se muestran en el Cuadro 4.6 y Figura 4.10:

Con base en los resultados obtenidos, se puede apreciar que, al utilizar una concentración de carbón activo por arriba de 20 gramos (Figura 4.7), se obtienen resultados muy similares, ya que al iniciar con una DQO de $\cong 1690$ ppm (después de aplicar el proceso de adsorción con el carbón activado) se obtuvo al final una DQO entre 222 y 185 ppm, lo que representa un porcentaje de remoción de la DQO aproximadamente del 88%.

Cuadro 4.6. Resultados del porcentaje de remoción de DQO al aplicar el proceso de adsorción

Muestra	DQO _{inicial} ppm	Proceso de Adsorción		DQO _{Final} ppm	% de remoción de DQO
		Carbón activado gramos	Tiempo de agitación horas		
1	1690	5	1	1200	29
2	1690	10	1	850	50
3	1690	20	1	222	87
4	1690	30	1	202	88
5	1690	40	1	185	89

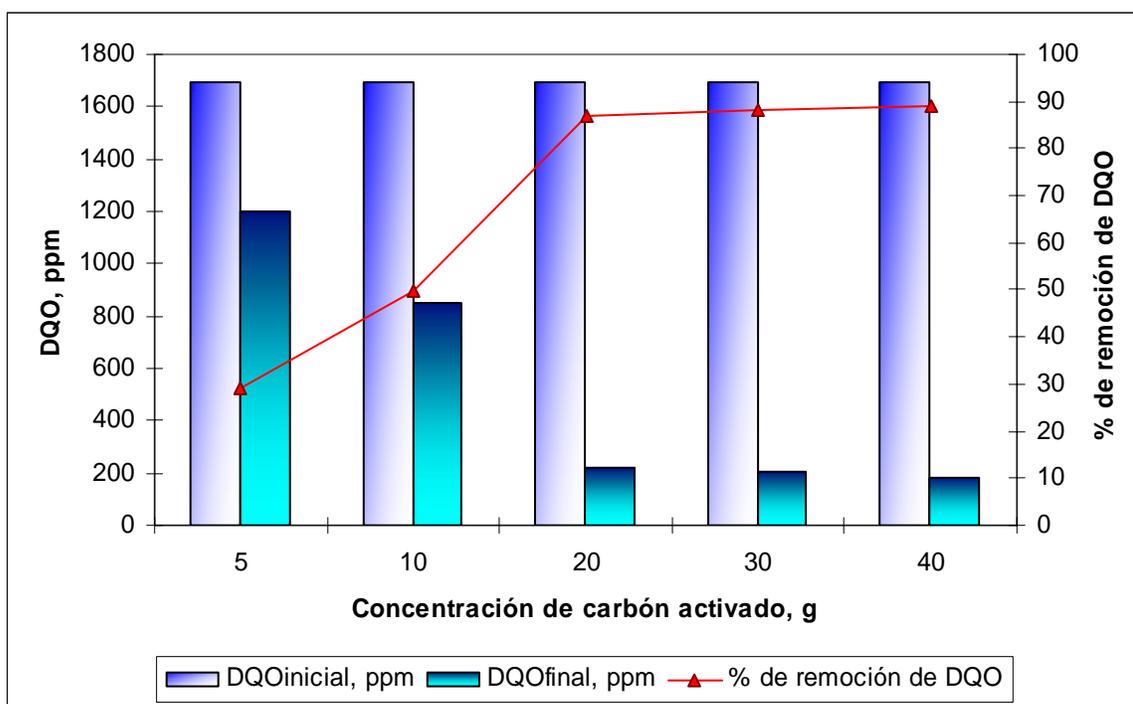


Figura 4.10. Resultados del porcentaje de remoción de DQO al aplicar el proceso de adsorción

El la Figura 4.11 se refleja, de una manera visual, el nivel de remoción de DQO con respecto a la intensidad del color de la muestra. Es evidente el cambio que se obtiene al

aplicar, después del proceso fisicoquímico, el proceso de oxidación avanzada y finalmente el proceso de adsorción (donde se logra disminuir la DQO en esta última etapa hasta un 88%) con ello se obtienen porcentajes superiores de remoción a los reportados en la literatura (Huelgan, 2005). Una concentración de DQO de aproximadamente 203 ppm resuelve completamente el problema de contaminación y del tratamiento del agua residual, ya que, como se mencionó anteriormente, se buscó disminuir la DQO a valores por debajo de 470 ppm, y el valor obtenido está muy por debajo del establecido por el Reglamento para el control de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado del estado de Querétaro, en el capítulo segundo del artículo 9.

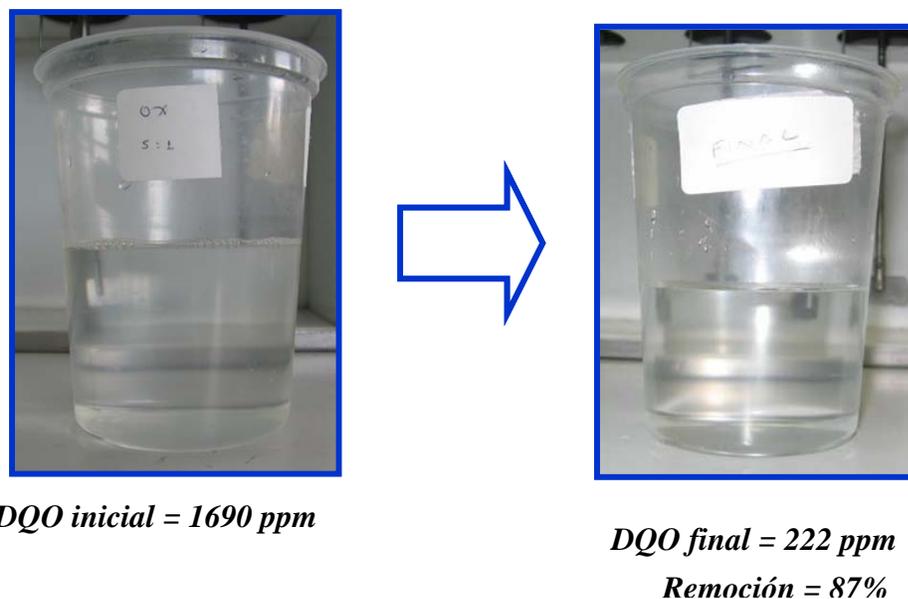


Figura 4.11 DQO antes y al final del proceso de adsorción con carbón activado

Cuadro 4.7. Resultados del porcentaje de remoción de DQO al aplicar el proceso de adsorción para diferentes muestras de agua residual

DQO _{Inicial} ppm	DQO _{Final} ppm	% de Remoción de DQO
600	120	80.0
620	155	75.0
410	89	78.3
532	110	79.3
418	93	77.8
490	77	84.3
667	135	79.8

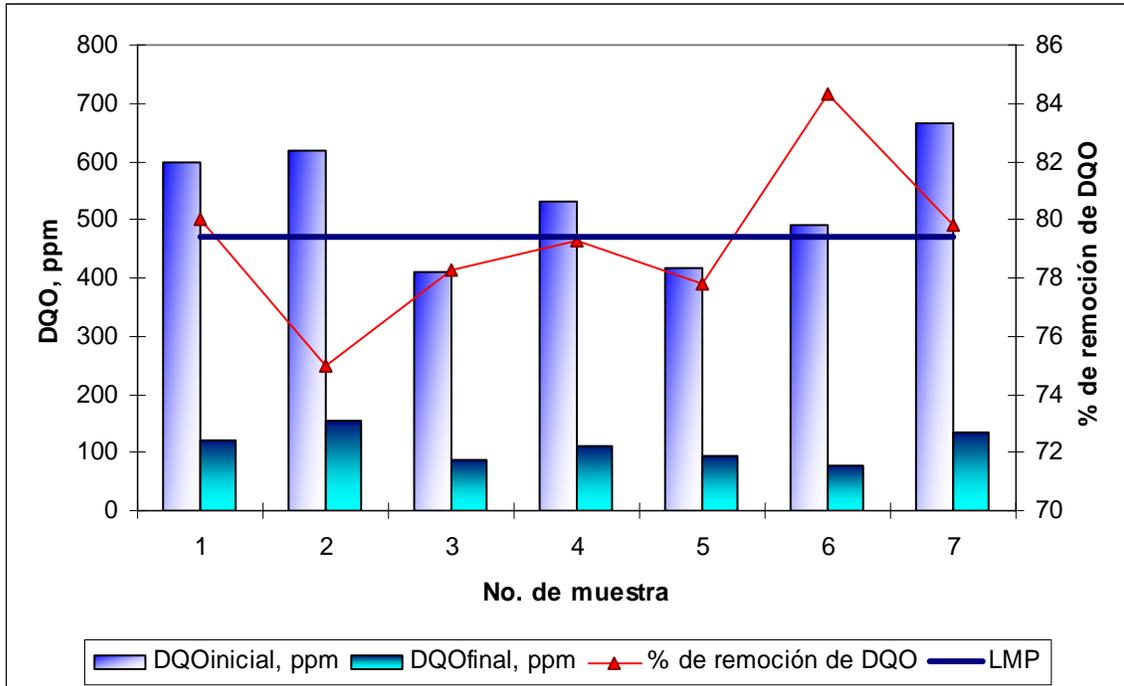


Tabla 4.12. Resultados del porcentaje de remoción de DQO al aplicar el proceso de adsorción para diferentes muestras de agua residual

Posterior a la determinación de la concentración de carbón activado, que logró disminuir al máximo la DQO, se procedió a realizar varias pruebas con muestras de agua residual, tomada en diferentes días, para verificar el porcentaje de remoción de la DQO. Los resultados más representativos se pueden observar en el Cuadro 4.7 y la Figura 4.12.

Finalmente, como se puede observar en la Figura 4.12, después de aplicar el proceso de adsorción aplicado a diferentes muestras de agua residual (sin importar la DQO inicial de cada una de ellas) siempre se llega a porcentajes de remoción, con respecto a la DQO, aproximadamente del 79 % y logrando, en todas las muestras, valores por debajo de lo que exige Reglamento para el control de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado del estado de Querétaro, en el capítulo segundo del artículo 9.

Como se ha considerado con antelación, la relación de distribución es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción. La manera usual de describir esta distribución es expresar la cantidad de sustancia adsorbida por unidad en peso de adsorbente, q_e , como una función de la concentración residual de equilibrio de la sustancia que permanece en la fase líquida, C_e . La ecuación de este tipo se denomina isoterma de adsorción. Se han desarrollado varios modelos de equilibrio para describir la relación de las isotermas de adsorción. Los dos modelos más usados en bibliografía en la adsorción de compuestos orgánicos sobre carbón activado son el de Langmuir y el de Freundlich. A continuación se muestran ambas isotermas en las Figuras 4.13 y 4.14. Cabe señalar que q_e representa la cantidad de carbón activado utilizado en gramos y C_e la concentración de DQO en ppm al final del proceso.

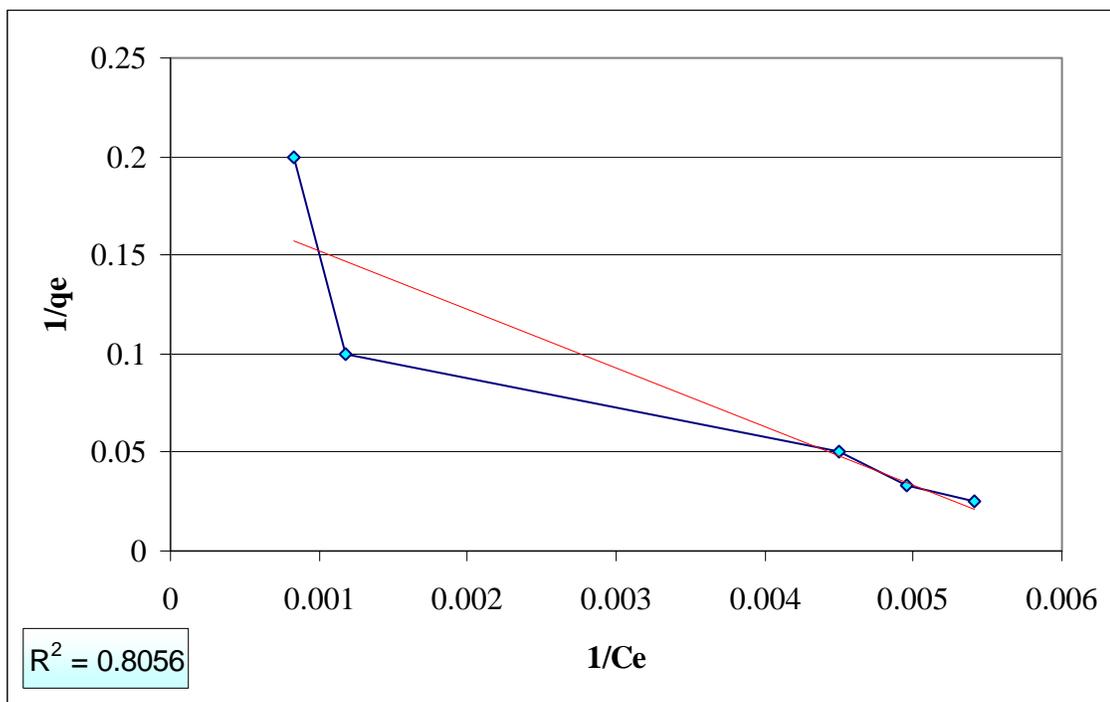


Figura 4.13. Isoterma Langmuir

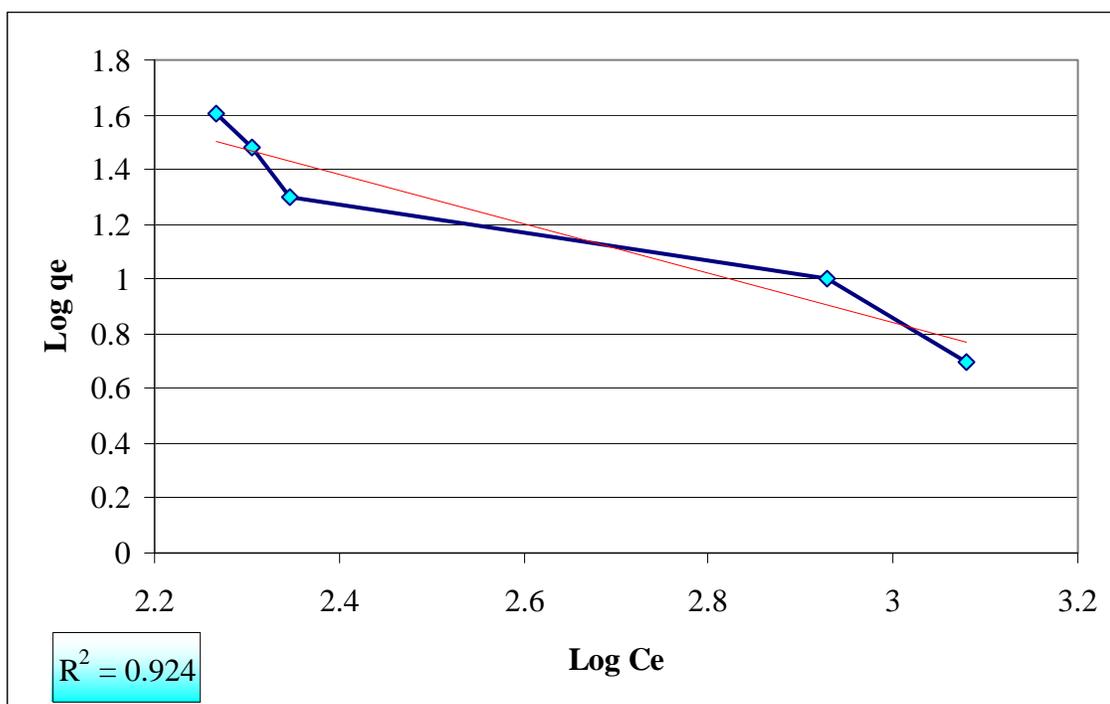


Figura 4.14. Isoterma Freundlich.

Los resultados obtenidos en los experimentos de contacto se intentaron ajustar al modelo de Langmuir, Figura 4.13, utilizando su correspondiente linealización. Para este caso en estudio, este modelo no se cumplió de manera aceptable, obteniéndose “líneas quebradas”. Esta diferencia de pendientes, se suele relacionar con variaciones en el calor de adsorción, pudiéndose considerar prácticamente constante en un intervalo de linealidad dado, o con diferencias en la accesibilidad de las moléculas de adsorbato a los sitios activos superficiales del sólido.

Sin embargo, el modelo de Freundlich ajustó eficientemente los resultados obtenidos en los ensayos de contacto. Como se puede ver en la Figura 4.14, los datos experimentales cumplen bastante bien con lo predicho por la isoterma, no existió influencia de la concentración inicial de sustrato en el sistema estudiado bajo las condiciones de trabajo consideradas, ya que todos los puntos caen sobre la misma recta ya que el coeficiente de correlación es igual a 0.92.

Las isothermas experimentales son útiles por describir la capacidad de adsorción y, así, facilitar la evaluación de la viabilidad del proceso para una determinada aplicación, así como para determinar unas condiciones de trabajo óptimas.

Resultados del proceso acoplado: Físicoquímico, oxidación avanzada y adsorción. En el Cuadro 4.8 y Figura 4.15 se muestran los resultados del proceso acoplado.

Cuadro 4.8. Resultados del porcentaje de remoción de DQO al aplicar el proceso acoplado

DQO _{Inicial} ppm	PROCESO ACOPLADO			% Remoción Total de DQO
	Fisicoquímico	Oxidación Avanzada	Adsorción	
	DQO ppm			
26000	2500	600	120	99.54
28000	2680	620	155	99.45
21000	1700	410	89	99.58
23000	2200	532	110	99.52
23500	1800	418	93	99.60
25000	2100	490	77	99.69
30000	2900	667	135	99.55

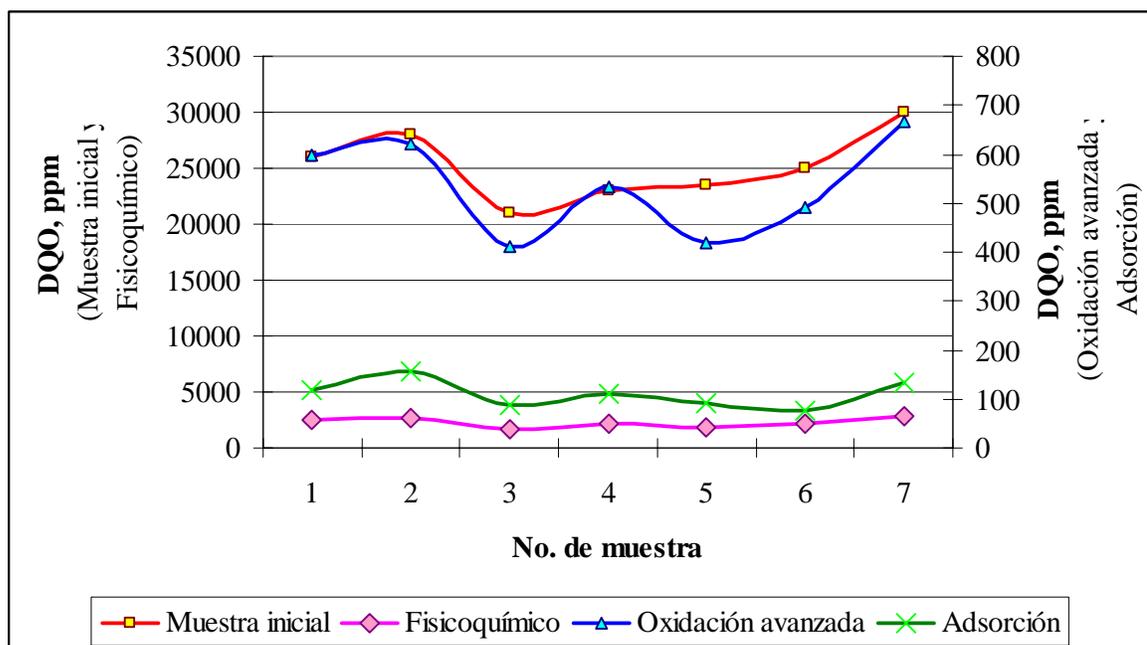


Figura 4.15. Resultados de la DQO para el proceso acoplado

Como se puede observar, en el Cuadro 4.8, se tuvo una variación en la concentración de DQO de 21000 a 30000 ppm, que fueron tratados por el proceso acoplado (fisicoquímico, oxidación avanzada y adsorción) hasta llegar a valores de DQO entre 77 y 155 ppm (valores muy por debajo de los 470 ppm que exige el Reglamento para el control de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado del estado de Querétaro, en el capítulo segundo del artículo 9). Aunque solamente se tomaron siete muestras representativas, se puede observar, en la Figura 4.15, que las variaciones no son muy significativas para cada una de ellas.

4.5. Resultados del costo por metro cúbico de agua tratada, incluyendo el manejo de la producción de lodos por el proceso acoplado (fisicoquímico, oxidación avanzada y adsorción).

La determinación del costo al aplicar el método de tratamiento acoplado: fisicoquímico, oxidación avanzada y adsorción para la remoción de nonilfenol etoxilado, se realizó considerando los siguientes rubros:

En primer término, se determinaron los **Gastos de equipos de inversión** para la implementación del sistema acoplado para el tratamiento de nonilfenol etoxilados, que consistió en investigar el precio de diferentes equipos, como se muestra en el Cuadro 4.9. A pesar de que la empresa ya cuenta con algunos equipos, los que se muestran en el Cuadro 4.8 son aquellos, que son esenciales para llevar a cabo el proceso fisicoquímico, oxidación avanzada y adsorción.

Cuadro 4.9. Gastos de equipos de inversión

Equipo	Capacidad	COSTO M.N.
Coagulador	1 l/s	40000
Floculador de contacto de sólidos (hidráulico)	1l/s	40000
Sedimentador circular	1 l/s	120 000
Equipo de adsorción	1 l/s	80 000

A continuación se muestra **el costo del tratamiento** para cada uno de los tres procesos utilizados: Físicoquímico, oxidación avanzada y adsorción. Para cada uno de ellos se considera el gasto en insumos químicos, el gasto de energía y el manejo de lodos producidos en cada etapa.

a) Costo de tratamiento del proceso físicoquímico:

En el Cuadro 4.10 se muestran los costos del sistema del tratamiento físicoquímico, en el que el costo total, al aplicar este tratamiento, es de 133.56 $\$/m^3$ de agua tratada. Además, podemos observar que lo más caro es el manejo de lodos.

Cuadro 4.10. Costos del sistema del tratamiento físicoquímico

Descripción		Costo \$/kg	Cantidad utilizada Ppm	kg/30000 l	Costo \$/m ³
Insumos químicos	Sulfato de aluminio	5.05	900	27	4.55
	Cal química	1.19	450	13.5	0.54
	Polímero aniónico	53.45	6	0.18	0.32
Gasto de energía		Consumo energético kw/h	Costo \$/h	Tiempo de operación, h	Costo \$/m ³
		5.5	5.94	3.5	0.69
Lodos generados		\$/Ton. Disposición	\$/Ton. Transportación	\$/Ton Secado	Costo \$/m ³
		198.26	160	66.6	127.458
Costo total					133.558

b) Costo de tratamiento del proceso de oxidación avanzada:

En el Cuadro 4.11 se muestran los costos del sistema del tratamiento de oxidación avanzada, donde el costo total es de 51.64 $\$/m^3$ de agua tratada. De la misma manera que en el proceso de físicoquímico se puede apreciar que el costo del manejo de lodos generados es lo más caro. Es por ello que, en investigaciones posteriores, se recomienda buscar una aplicación para este tipo de lodos.

Cuadro 4.11. Costos del sistema de tratamiento de oxidación avanzada

Descripción		Costo \$/kg	Cantidad utilizada Ppm	kg/30000 l	Costo \$/m ³
Insumos químicos	Sulfato ferroso	4.5	900	27	4.05
	Peróxido de hidrógeno	6.13	600	18	3.678
	Ácido fosfórico	8.8	100	3	0.88
	Sosa Cáustica	3	50	1.5	0.15
Gasto de energía		Consumo energético kw/h	Costo \$/h	Tiempo de operación, h	Costo \$/m ³
		5.5	5.94	32	0.40
Lodos generados		\$/Ton. Disposición	\$/Ton. Transportación	\$/Ton Secado	Costo \$/m ³
		198.26	160	66.6	42.486
Costo total					51.64

c) Costo de tratamiento del proceso de adsorción:

En el Cuadro 4.12 se muestran los costos del sistema del tratamiento de adsorción, donde el costo total es de 3.738 \$/m³ de agua tratada.

Cuadro 4.12. Costos del sistema de tratamiento de adsorción

Costo, \$/kg carbón activado	Cantidad kg/tratamiento	kg/m ³	Costo \$/m ³
45.00	2.5	0.083	3.738

d) Costo de mano de obra:

En el Cuadro 4.13 se muestran los costos de la mano de obra, donde el costo total es de 2.77 \$/m³ de agua tratada.

Cuadro 4.13. Costo de mano de obra

Costo, \$/hr Mano de obra	Duración, hr.	Costo \$/m³
20.80	4	2.77

e) Costo total para el sistema acoplado

Finalmente el costo para el sistema acoplado, considerando los tres procesos que se utilizan: fisicoquímico, oxidación avanzada y adsorción, tiene un costo total de 186 \$/m³ de agua tratada. Es importante destacar que, sin incluir el manejo de lodos, el costo del tratamiento de agua es de 22 \$/m³ de agua tratada.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados mostrados con anterioridad proporcionan las siguientes conclusiones:

- a) La muestra de agua residual, con la presencia del nonilfenol etoxilado, fue tomada de la planta de tratamiento de aguas de la empresa A P Resinas S.A. de C.V., la cual presenta un rango de variación de la DQO de 21 000 a 30 000 ppm.
- b) El pH inicial de las muestras de agua residual del influente presentó una variación en un rango de 6 a 9 de la escala correspondiente.
- c) Al aplicar el doble proceso fisicoquímico a diferentes muestras de agua residual (DQO inicial 21000 a 30000 ppm) se logró llegar a porcentajes de remoción, con respecto a la DQO, entre el 90 y 92 %, teniendo valores de DQO al final del proceso que se presentaron en un rango cuya variación fue de 1700 a 2100 ppm; por lo cual queda establecido utilizar, en la primera etapa del proceso fisicoquímico, una concentración de sulfato de aluminio de 30 ppm y de 15 ppm de óxido de calcio, y en la segunda etapa una concentración de sulfato de aluminio de 120 ppm y de 30 ppm de óxido de calcio y, finalmente, para la floculación usar una concentración de 6 ppm del polielectrólito aniónico.
- d) Una vez aplicado el proceso de oxidación avanzada (utilizando el reactivo Fenton) precedido del proceso fisicoquímico, dada una relación estequiométrica de 1:1.66 de H_2O_2/Fe^{2+} , respectivamente, a diferentes muestras de agua residual (DQO inicial entre 1700 y 2100 ppm) siempre se llegó a porcentajes de remoción con respecto a la DQO aproximadamente del 76 %, logrando llegar a valores de DQO entre 410 y 667 ppm.
- e) Con la combinación del proceso fisicoquímico y oxidación avanzada se logró tener un porcentaje de remoción de la DQO de aproximadamente 97 %, teniendo valores de DQO promedio de 533 ppm.
- f) En el proceso de adsorción, se lograron los mejores resultados al utilizar una concentración de carbón activado de 20 gramos ya que se removió la DQO en

aproximadamente 79%, para valores de la DQO inicial de 410 a 667 ppm; disminuyéndose a valores que oscilan en un rango de 77 y 155 ppm.

g) Los resultados obtenidos en el proceso de adsorción se intentaron ajustar al modelo de Langmuir, utilizando su correspondiente linealización. Para este caso en estudio, este modelo no se cumplió de manera aceptable, obteniéndose “líneas quebradas”. Esta diferencia de pendientes, se suele relacionar con variaciones en el calor de adsorción, pudiéndose considerar prácticamente constante en un intervalo de linealidad dado, o con diferencias en la accesibilidad de las moléculas de adsorbato a los sitios activos superficiales del sólido. Sin embargo, el modelo de Freundlich ajustó eficientemente los resultados obtenidos en los ensayos de contacto. Ya que los datos experimentales cumplen bastante bien con lo predicho por la isoterma, no existió influencia de la concentración inicial de sustrato en el sistema estudiado bajo las condiciones de trabajo consideradas, ya que todos los puntos caen sobre la misma recta ya que el coeficiente de correlación es igual a 0.92.

h) Al tratar muestras de agua residual, con una concentración de DQO de 21000 a 30000 ppm, y aplicar el proceso acoplado (físicoquímico, oxidación avanzada y adsorción) se logró llegar a valores de DQO entre 77 y 155 ppm, que representan un 99.6 % de remoción con respecto a la DQO, valores muy por debajo de los 470 ppm que exige el Reglamento para el control de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado del estado de Querétaro, en el capítulo segundo del artículo 9.

i) El costo para el sistema acoplado, considerando los tres procesos que se utilizan: físicoquímico, oxidación avanzada y adsorción, tiene un costo total de 186 \$/m³ de agua tratada. Es importante destacar que, sin incluir el manejo de lodos, el costo del tratamiento de agua es de 22 \$/m³ de agua tratada.

j) Finalmente, la aplicación del proceso acoplado, (físicoquímico, oxidación avanzada y adsorción) logra tratar el agua residual de los efluentes con los nonilfenol etoxilados, cumpliendo con la normatividad vigente, abatiendo el impacto adverso que provocan estos compuestos hacia el medio ambiente.

VI. LITERATURA CITADA

- Acosta, B. J. 1999.** Ciencias de la naturaleza y Tecnología. Caracas Venezuela. Editorial Santillana S. S
- Ahel M, McEvoy J y Giger W. 1993.** Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of non-ionic surfactants in freshwater organisms. *Environmental Pollution*. 79: 243-248.
- Alemaný, J. 2004.** Tratamiento físico-químico compacto de aguas residuales industriales. Director técnico de Intra-Aplicaciones Hidráulica. Química Universal
- Arboleda V J, 2000.** Teoría y práctica de la purificación del agua, Mc Graw Hill, Tercera Edición, ACODAL.
- Bishop, D.F., Sterm, G. y Fleichman,M. 1968.** Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wasters. *Ind.Eng. Chem. Process Design*
- Bigda, R.J. 1995.** Consider Fenton's chemistry for waste treatment. *Chem. Eng. Prog.*
- Cárdenas, A. Y. 2000.** Tratamiento De Agua Coagulación Y Floculación. SEDEPAL. Evaluación de Plantas y Desarrollo Tecnológico. Lima Perú.
- CES. 1993.** Uses, Fate and Entry to Environmental of Nonylphenol Ethoxylate. Consultants in Environmental Science Ltd (for the Department of the Environmental). Beckenham, Kent.
- Chrostowski P. 2002.** Fact Sheet: Alkylphenols in Biosolids. CPF Associates Inc. Takoma Park, MD, USA
- Chiron, S. and Sauvard, E. and Jeannot R., 2000.** "Determination of nonionic polyethoxylate surfactants in wastewater and sludge samples of sewage treatment plants by liquid chromatography-mass spectrometry *EDP Science*". Wiley-VCH.
- CNA. 2005.** Síntesis de las estadísticas del agua en México. Sistema Unificado de Información Básica del Agua. Comisión Nacional del Agua.
- CNA. 2006.** Potabilización, Desinfección y Tratamiento de agua. Situación del Subsector Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento.
- CNMA.1999.** "Guía para el control y prevención de la contaminación industrial". Comisión Nacional del Medio Ambiente. Región Metropolitana De Chile.

- Cox, C. 2003.** Nonyl Phenol And Related Chemicals. journal of pesticide reform/ spring 1996 • vol.16, no. 1.
- Cserhádi T. 1994.** Alkyl Ethoxylated and Alkylphenol Ethoxylated Nonionic Surfactants: Interaction with Bioactive Compounds and Biological Effects. Central Research Institute. Hungarian Academy of Sciences. 1525 Budapest, Hungary.
- Dachs J, Van Ry DA yEisenreich JJ. 1999.** Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and costal atmosphere of the lower Hudson river estuary. Environmental Science and Technology. 33: 2676-2679
- Doménech, X. y Jardim, W. y Litter, M. 2005.** Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes. Proyecto CNEA-CAC-UAQ #95-Q-03-05
- Eisenhauer, H.R. (1964).** Oxidation of phenolic wastes. I. Oxidation with hydrogen and a ferrous salt reagebt. J. Water pollut. Control Fed. J. Chem. Soc.
- Ekelund R, Berman A, Granmo A, Berggen M. 1990.** Bioaccumulation of 4-nonylphenol in marine animals – a re-evaluation. Environmental Pollution. 64: 107-120.
- Environmental Data Service (ENDS). 1999.** Plastic contaminate tap water with hormone disrupters. ENDS Report 293. pp. 4-5.
- Espinoza, E. J. J. 2003.** “Tratamiento y disposición final de residuos industriales generados en una refinería”. Rev. Inst. investig. Fac. minas metal cienc. geogr v.6 n.11 Lima ene./jun. 2003
- Gallardo, S. 2005.** “Los peces y los Efectos de las Sustancias Tóxicas”. Ecotoxicología.
- Gallofré, M. y Pardo R. 2006.** Catalogo de Productos de limpieza. Distribución de AyDo Soluciones Perfectas S. L.
- Henry J.G y Heinke G.W., 1996.** Ingeniería Ambienta. Segunda Edición. Prentice Hall. Pearson
- Hercilio Rivas y Xiomara Gutiérrez, 1999,** Los surfactantes: comportamiento Y algunas de sus aplicaciones En la industria petrolera, PDVSA Intevep, Departamento de

Exploración y Producción; Acta Científica Venezolana, Vol. 50, Suplemento No. 1, 54-65

- Huelgan, E. 2005.** Desarrollo de alternativas de tratamiento de Aguas Residuales Industriales mediante el uso de tecnologías limpias dirigidas al reciclaje y/o valoración de contaminantes. Universidad de Valencia. Servei De Publicacions
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI). 2004. Banco de Información Económica**
- Itria, R. F. y Lozada, M. y de Tullio, L. A. y Erijman, L, 2002.** Efecto de Surfactantes Nonilfenol Eetoxilados sobre la estructura de la comunidad microbiana en plantas de tratamientos de efluentes. Centro de Investigaciones en Ingeniería Ambiental (CIIA). Instituto de Investigaciones en Ingeniería Genética y Biología Molecular (INGEBI-CONICET),. Desatollo de Infraestructura Tecnológica.
- LEE, J.F., Somonowitz D. y Block GE, 1972.** Corrosive injury of the stomach and esophagus by nonphosphate detergents. Am. J. Surg. 1972; 123: 652-656.
- Martínez E C y López G D, 2001,** Tratamiento químico de contaminantes orgánicos “El proceso Fenton”,INGAR-Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet), Univeridad Tecnológica Nacional, Santa Fe, Argentina.
- McLeese DW, Zitko V. Sergeant DB, Burridge L y Metcalfe CD. 1981.** Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna. Chemosphere. 10: 723-730.
- Metcalf and Eddy. 1998.** Ingeniería de aguas residuales, tratamiento, vertido y reutilización. McGraw Hill.
- Paradowska, M. A. 2004.** Tailored chemical oxidation techniques for the abatement of bio-toxic organic wastewater pollutants: An experimental study. Engineering of the Rovira i Virgili University Escola Tècnica Superior de Enginyeria Química Departament d’Enginyeria Química Universitat Rovira i Virgili Tarragona.
- Perkowski J, Józwiak W, Kos L y Stajszczyk, 2006,** Application of Fenton’s Reagentin Detergent Separation in Highly Concentrated Water Solutions, Fibres & Textiles in Eastern Europe Janury /December 2006, Vol 14, no. 5(59)
- Piva F, Martini, L. 1998.** Natural and anthropogenic environmental oestrogens: the scientific basis for risk assessment. Neurotransmitters and the control of hypophyseal

- gonadal functions: possible implications of endocrine disruptors. *Pure and Applied Chemistry*. 70: 1647-1656.
- Porter, A.J. y Hayden, N.L. 2003**, Nonylphenol in the Environment, Department of Civil and Environment Engineering. Universidad de Vermont.
- Romero Rojas JA, 2000**. Calidad del Agua, 2ª Edición, Alfaomega, Ed. Escuela colombiana de ingeniería
- Rivas H y Gutiérrez X, 1999**, Los surfactantes: comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera, departamento de exploración y producción, acta científica venezolana, vol. 50, suplemento no. 1, 54-65 1999
- Salager J L, Scorzza C y Fernandez A, 1992**. “El Mundo de los Surfactantes”. capitulo IV. Laboratorio de Formulación-interfase- Reología y procesos. Universidad de los Andes. Venezuela. cuaderno S311A..
- Salager J L, Scorzza C y Fernandez A, 1993**, Surfactantes en solución acuosa, Cuaderno FIRP #201A, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Venezuela.
- Salager J L, Scorzza C y Fernandez A, 2004**. “Surfactantes no iónicos”. capitulo IV. Laboratorio de Formulación-interfase- Reología y procesos. Universidad de los Andes. Venezuela. cuaderno S303PP.
- Sanchez; N., 2006**. Estudio preliminar de degradación de DDT mediante procesos de oxidación avanzada, Univesidad de Los Andes, Bogotá, Colombia.
- Schrank S. G. 2003**. Tratamiento de efluentes de Industria de couros a través de procesos avanzados de oxidacao, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico.
- Sociedad Química de México. 1978**, Tensoactivos y su aplicación en la industria.
- Sombra de Arteaga. 1996**. Periódico Oficial del Estado Libre y Soberano de Querétaro Arteaga. Tomo CXXIX. No. 14
- Sotelo, J.L. y Ovejero G. y Delgado, J.A. y Martínez I. 2000**. Eliminación de compuestos organoclorados para la potabilización mediante un proceso de adsorción

–regeneración en carbón activado. Depto. De Ingeniería Química. Fac. de Ciencias químicas. Univ. Complutense de Madrid, España.

Soto AM, Justicia H, Wray JM y Sannenschein, C. 1991. p-Nonylphenol, an estrogenic xenobiotic released from ‘modified’ polystyrene. *Environmental Health Perspectives*. 92: 167-173

Stephan, L. 1999. Nonylphenol Ethoxylates (NPE). WWF North-East Atlantic Programme, Germany.

Vazquez, R. f. y Marquez, F. y Ponce E., Licea A. y Viana M. 2005. Nonylphenol, An Integrated Vision Of A Pollutant. Scientific review. Instituto de Biotecnología UNAM. CICESE. Instituto de Investigaciones Oceanológicas. Universidad autónoma de Baja California, México.

Warhurst AM. 1995. An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols. Friends of the Earth. London, U.K.

Warhurst AM. 2004. Introduction to Hormone Disrupting Chemicals. <http://website.lineone.net/~mwarhurst/chemicals.html>.