

Diseño y construcción de un reactor solar para remoción de benceno contenido en agua residual tratada mediante un sistema foto fenton

Design and construction of a solar reactor for removing benzene contained in residual water treated through a fenton photo system

RODRIGUEZ-MORALES, José Alberto*†, ESPINOSA-ARZATE, María Carolina, PEREZ-MORENO, Victor y VELAZQUEZ-CASTILLO, Rodrigo Rafael

Universidad Autonoma de Queretaro

CVU 1^{er} Autor: *José Alberto, Rodriguez-Morales* / CVU CONACYT ID: 200320

CVU 1^{er} Coautor: *María Carolina, Espinosa-Arzate*

CVU 2^{do} Coautor: *Victor, Perez- Moreno* / CVU CONACYT ID: 25017

CVU 3^{er} Coautor: *Rodrigo Rafael, Velazquez-Castillo* / CVU CONACYT ID: 20512

Recibido 09 Junio, 2018; Aceptado 20 Septiembre, 2018

Resumen

En el presente este trabajo se presenta el diseño y construcción de un reactor solar denominado Colector Parabólico Compuesto (CPC) donde se realiza el proceso avanzado de oxidación Foto Fenton (FF) para la remoción de benceno contenido en el agua residual tratada, la cual proviene de un sistema de tratamiento biológico convencional. Al obtenerse el perfil característico del Colector Parabólico Compuesto en base al ángulo de aceptación, se diseñaron y construyeron seis canales con material de aluminio, además de un acabado espejo a los cuales se les acoplo un serpentín el cual estaba integrado de 6 tubos de material acrílico, el volumen total de irradiación obtenido fue de 6 Litros. El Foto Fenton se realizó con el sistema Fe²⁺/H₂O₂/CPC y para cuantificar la remoción del Benceno se realizó mediante el parámetro de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). El tratamiento más efectivo fue 0.5 mmol/L de Fe (II) y 50 mg/L de H₂O₂ con el cual obtuvo una remoción de Benceno de 56.67%.

Solar, Reactor, Fotofenton

Abstract

At present, this work presents the design and construction of a solar reactor called Compound Parabolic Collector (CPC) where the advanced Photo Fenton oxidation process (FF) is carried out for the removal of benzene contained in the treated wastewater, which comes from of a conventional biological treatment system. When the characteristic profile of the Parabolic Compound Collector was obtained based on the acceptance angle, six channels with aluminum material were designed and constructed, in addition to a mirror finish to which a coil was attached, which was composed of 6 tubes of acrylic material. , the total volume of irradiation obtained was 6 liters. The Fenton Photo was made with the Fe²⁺ / H₂O₂ / CPC system and to quantify the removal of the Benzene, it was carried out using the Chemical Oxygen Demand (COD) parameter. The most effective treatment was 0.5 mmol / L of Fe (II) and 50 mg / L of H₂O₂ with which it obtained a removal of Benzene of 56.67%.

Solar, Reactor, Fotofenton

Citación: RODRIGUEZ-MORALES, José Alberto, ESPINOSA-ARZATE, María Carolina, PEREZ- MORENO, Victor y VELAZQUEZ-CASTILLO, Rodrigo Rafael. Diseño y construcción de un reactor solar para remoción de benceno contenido en agua residual tratada mediante un sistema foto fenton. Revista de Energía Química y Física. 2018. 5-16: 23-36.

* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: josealberto970@hotmail.com)

† Investigador contribuyendo como primer autor

Introducción

En esta investigación propone es incrementar la eficiencia en la remoción de Materia Orgánica (MO) y de un Contaminantes Organicos recalcitrantes (COR), benceno, contenidos en agua residual, mediante el acoplamiento de un sistema biológico aerobio no fijo, y un PFF, haciendo uso de un dispositivo diseñado para una alta eficiencia en la captura de luz solar.

La industrialización y el desarrollo de la vida urbana han dado como resultado la introducción de una amplia gama de compuestos químicos en el ambiente, actualmente reconocida como una amenaza extrema a la capacidad de autorregulación de la biosfera.

Un inventario reciente de la Comunidad Europea enumera más de cien mil diferentes sustancias sintetizadas por el hombre; de ellas treinta mil fueron consideradas por ser compuestos bioacumulativos, recalcitrantes de la contaminación al ambiente o el transporte costo- y/o tóxicos (McEldowney et al., 1993).

Tratamiento de aguas residuales

Aplicación de los procesos biológicos

El tratamiento biológico ha sido muy exitoso en la remoción de contaminantes orgánicos en estado disuelto y coloidal de las aguas residuales. El propósito del tratamiento biológico es convertir los contaminantes, en general de estructuras complejas, en productos finales simples (CO_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 ,) y un material sedimentable (biomasa), que pueda ser fácilmente removido del sistema.

La mayoría de los procesos biológicos convencionales de tratamiento de agua se basan en fenómenos biológicos que ocurren en forma natural, pero son llevados a cabo en biorreactores a mayores velocidades.

En estos procesos los principales microorganismos responsables de la biodegradación son las bacterias, pero también es importante el papel de otros, como son los protozoarios, rotíferos, hongos y algas.

La dinámica de la población bacteriana en los procesos de tratamiento biológicos depende de varios factores ambientales incluyendo pH, temperatura, tipo y concentración del sustrato, aceptores de hidrógeno, disponibilidad y concentración de los nutrientes y micronutrientes esenciales tales como nitrógeno, fósforo y algunos minerales, presión osmótica, toxicidad del medio o de los productos intermedios, nivel y tipo de mezclado. Dependiendo de la presencia o ausencia de oxígeno, los procesos biológicos pueden ser:

- *Aerobios*
- *Anaerobios*
- *Combinados*

Compuestos orgánicos recalcitrantes (COR).

La contaminación química proviene de la industria farmacéutica y química, tecnologías alimentarias, refinerías, plantas petroquímicas, manufactureras de colorantes y textiles, actividad agro-industrial así como los productos de aseo personal, de limpieza, fármacos, surfactantes, colorantes, aditivos. Las aguas residuales que contienen este tipo de COR se caracteriza por presentar valores altos en la Demanda Química de Oxígeno (DQO), y bajos en la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅).

El tratamiento de los efluentes puede ser un objetivo complejo en algunos casos en los que los procesos convencionales son ineficaces, como ocurre cuando se requiere eliminar el color debido a la toxicidad de las estructuras polifenólicas. En estas circunstancias, cuando hay presentes productos orgánicos recalcitrantes, de origen industrial, los procesos de oxidación avanzada, o fotooxidación, se presentan como una solución sencilla y eficaz para tratar estos efluentes complejos.

De entre estos procesos, los que presentan mejores perspectivas son los consistentes en la fotooxidación, ya sea en cualquier de sus dos variantes: fotólisis y fotocatalisis. Los procesos de oxidación avanzada, en general tienen como objetivo la formación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), los cuales son muy reactivos debido a su elevado potencial de oxidación. Estos radicales en presencia de materia orgánica desencadenan una serie de reacciones químicas que acaban dando como resultado la mineralización completa de los compuestos orgánicos, CO_2 y agua.

Estos procesos son muy atractivos por la serie de ventajas que presentan, como la gran reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, la oxidación completa de tanto compuestos orgánicos como inorgánicos y la única emisión de compuestos inocuos, puesto que todos los oxidantes se acaban destruyendo en el proceso.

La fotólisis se basa en la irradiación del efluente con luz ultravioleta (230-170 nm) de forma que los compuestos químicos la absorben y como consecuencia se producen radicales libres. Como más baja sea la longitud de onda de la radiación, mayor energía se absorbe y mayor es la eficiencia en la destrucción de los contaminantes.

La radiación origina reacciones de oxidación mediante la formación de radicales libres. Para que estas reacciones se produzcan es necesaria la presencia de especies oxidantes, las cuales permiten la formación de estos radicales. Entre los agentes oxidantes más efectivos se encuentran el ozono y el peróxido de hidrógeno.

La combinación de radiación ultravioleta y ozono o peróxido de hidrógeno es muy efectiva al constituir una gran fuente de radicales libres y consigue la oxidación no selectiva de la mayoría de las moléculas orgánicas. Asimismo, son reactivos sostenibles ambientalmente puesto que se descomponen en oxígeno y agua.

Por otro lado, del mismo modo se puede utilizar la oxidación fotocatalítica, la cual también se fundamenta en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación ultravioleta. La principal variación viene dada por la utilización de catalizadores con el propósito de incrementar la formación de radicales hidroxilos, los cuales posteriormente oxidarán los contaminantes químicos. Los catalizadores pueden ser sales de hierro, generalmente cloruros, fluoruros y bromuros, o bien, en el caso de la fotocatalisis heterogénea, óxidos semiconductores: TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , etc.

Los procesos naturales del agua para destruir compuestos tóxicos son la fotodegradación y la biodegradación. Para poder producir la fotodegradación se requiere un fotosensibilizador que absorba la luz y la transfiera a los contaminantes, el compuesto que cumple con esas características es el nitrato, molécula que se busca también su remoción.

En la biodegradación, los COR no se degradan totalmente o se producen intermediarios aún más tóxicos, por lo que la calidad del agua tratada se ve afectada por la presencia de esos compuestos.

Son de especial atención por su toxicidad potencial, carcinogenicidad y mutagenicidad, a pesar de estar presentes en cantidades de hasta ng/L, esta es suficiente para poder ser tóxicos. El compuesto aromático, benceno, es considerado una de las principales causas de contaminación ambiental. La Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) de Estados Unidos lo tiene catalogado como prioridad en su lista de contaminantes.

Metodología

Desarrollo del proceso biológico aerobio (PBA) con lodos activados para remoción de benceno y Materia Orgánica (MO).

Estabilización del PBA.

Para realizar el PBA con lodos activados se usó un reactor discontinuo por lotes (SBR por sus siglas en inglés), el cual consistió en un tanque rectangular con capacidad de 70 a 80 litros acoplado con tubería para la entrada del Agua Residual (AR), salida para efluente y lodos. Para obtener la aireación se utilizó una bomba de aireación con 4 difusores de manguera de 75 cm de largo, acomodados de tal manera que cubrieron el fondo del reactor.

El inóculo provino de los lodos activados de la PTAR Centro de la Comisión Estatal de Aguas de Querétaro (CEA). La alimentación del SBR se realizó con el AR que recibe la PTAR del edificio Multidisciplinario del campus Aeropuerto de la UAQ.

Adaptación del PBA al benceno

La población de microorganismos que existe en el proceso de lodos activados puede biodegradar diferentes fuentes de sustrato, como por ejemplo los compuestos aromáticos volátiles. Sin embargo, hay un máximo de concentración donde el sustrato inhibe el crecimiento ya que empieza a ser tóxico para la población microbiana.

Para probar la capacidad del lodo activado de metabolizar al benceno se realizaron pruebas de biodegradación: si se tiene la capacidad de originar nuevas células, la concentración de Sólidos Suspendidos en el Licor Mixto (SSLM) aumentará en cierto tiempo. Se prepararon tres reactores tubulares de vidrio con capacidad de 2 L (medidas 34.5 cm x 7.0 cm), y se graduaron cada 50 ml. La aireación se obtuvo con un difusor cilíndrico (1.0 x 1.5 cm) y una bomba de aire. Se usaron dos bombas y cada una se adaptó para airear dos reactores.

Cada reactor fue inoculado con un litro de SSLM del PBA. Los lodos activados se dejaron sedimentar por media hora y se desechó medio litro de efluente de cada uno. Se prepararon dos disoluciones de benceno (marca Meyer, pureza 98%) usando como matriz AR: 0.1 y 0.5 ml de benceno disueltos en medio litro de AR.

Las disoluciones se vaciaron a los reactores etiquetados de la manera siguiente R1, R2 y RC. RC es el reactor control que se le agregó medio litro de agua residual sin benceno. Se comenzó la aireación y se tomaron las muestras, al inicio y posteriormente en los tiempos 0.5, 1, 1.5, 2, 4.5 y 6 h. Las muestras se tomaron con pipetas serológicas de 10 ml, se vaciaron en tubos de vidrio con tapa de rosca de baquelita y se almacenaron en refrigeración a 5°C.

Diseño y construcción del CPC

Diseño del CPC

Para el diseño del CPC se obtuvo el ángulo de aceptación, el ángulo de aceptación es el ángulo en el cual el CPC concentra o colecta la radiación que llega a la superficie del colector (Ecuación 1).

$$FC = \frac{1}{\text{sen } \theta_a} \quad (1)$$

Donde FC es el Factor de Concentración que se utiliza para describir la cantidad concentrada de energía de la luz obtenido por el colector, θ_a es el ángulo de aceptación para un CPC, como se observa en la ecuación 1.

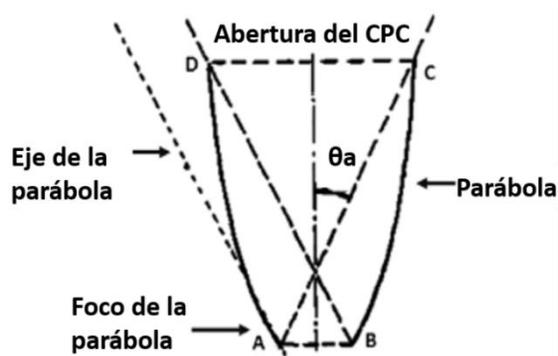


Figura 1 Ángulo de aceptación para CPC
Fuente: Tanveer y Guyer, 2013

Diseño del CPC: el diseño de la parte parabólica y la parte involuta se muestra en la Figura 1, la distancia \overline{TP} es equivalente a $\rho(\theta)$, variable que se obtiene a partir de las Ecuaciones 2 y 3. Los grados se encuentran en radianes.

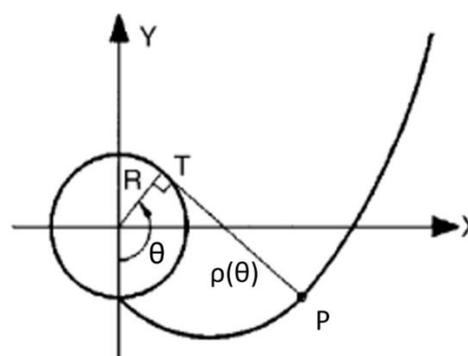


Figura 2 Coordenadas espejo para el CPC
Fuente: Kalogirou, 2004

Para la parte involuta:

$$\rho(\theta) = R\theta, \quad |\theta| \leq \theta_a + \pi/2 \quad (2)$$

Para la parte parabólica:

$$\rho(\theta) = R \left\{ \frac{\theta + \theta_a + \pi/2 - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \right\}, \quad \theta_a + \pi/2 \leq \theta \leq 3\pi/2 - \theta_a \quad (3)$$

Construcción del CPC

En la construcción del CPC se utilizarán tubos de acrílico (polimetacrilato de metilo). Los materiales señalados para el fotoreactor son el vidrio borosilicato y los fluoropolímeros por su alta transmisión de la radiación UV, sin embargo, es factible el uso de polímeros de acrílico, debido a que ha habido estudios probando tubos de acrílico como fotoreactor, el cual tiene la ventaja de ser más resistente que el vidrio y más económico.

Para la superficie reflejante se emplearán láminas de aluminio acabado espejo, las cuales se cortarán para obtener canales con la forma del perfil obtenido en el apartado anterior, con los canales obtenidos se montarán en una estructura de acero para soportarlos.

Desarrollo del PFF para la remoción de benceno

Diseño experimental

El diseño factorial 2^k será la metodología elegida para realizar el diseño experimental. Para este diseño se trabajarán con 2 factores y 2 niveles, establecidos a partir de la investigación bibliográfica. Se utilizará el programa estadístico Minitab 15®, con el cual se obtendrán las combinaciones y el orden aleatorio a realizarlas según el programa mencionado.

Metodología del Proceso del Foto Fenton (PFF)

La matriz se utilizarán los litros por día de agua tratada (AT) obtenida del SBR estabilizado, a la cual se le adicionará benceno (Meyer, pureza 98%) para obtener la concentración teórica de mg Benceno/L de AT, esta muestra se codificará como agua tratada con benceno (ATB).

Para la reacción Fenton se utilizarán $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fermont, pureza 102.0 %) y H_2O_2 (Fermont pureza 31.4 %). Se prepararán disoluciones madre de concentración 10 g Fe/l, disueltos en agua destilada (Ecopura), almacenados a 4°C en frasco de polietileno (NALGENE), de la cual se tomará la alícuota correspondiente de disolución para obtener las concentraciones necesarias de Fe^{2+} de cada nivel. Las alícuotas de H_2O_2 se tomaron directamente en base a su pureza.

En cada tratamiento se tomarán muestras para medir DQOs, pH, temperatura y color verdadero. Las muestras se filtraron a través de papel filtro cualitativo no. 1 (Whatman) para medir la DQOs y el color verdadero. El color verdadero se obtendrá con base al método Platino-Cobalto descrito en el manual de operación del colorímetro DR/890. Los análisis se realizaron el mismo día.

El porcentaje de remoción (%R) se calculó de acuerdo con la Ecuación 4:

$$\% R = \left(C_1 - C_2 / C_1 \right) * 100 \quad (4)$$

Donde:

C1 = Concentración inicial de analito

C2 = Concentración final de analito

Los datos obtenidos se ingresarán en el programa estadístico Minitab 15® para evaluar el resultado. El mejor tratamiento, el %R más alto. El análisis del estudio de la cinética para la remoción de benceno se realizó sobre el modelo cinético representado en la Ecuación 5.

$$\frac{dS}{dt} = -kS^n \quad (5)$$

Donde:

S = sustrato (DQOs), S0 = sustrato inicial (DQOs), n = orden de reacción, k = coeficiente de velocidad de reacción, t = tiempo

Por lo tanto, una reacción es de primer orden cuando al graficar el logaritmo natural que representa la concentración y el tiempo se obtiene una línea recta (Ecuación 6).

$$-\ln \frac{S}{S_0} = kt \quad (6)$$

La pendiente es k, el coeficiente de velocidad de reacción. La velocidad de reacción de una reacción de primer orden depende de la concentración de S. Conforme avanza el tiempo de reacción, desaparece el componente S.

Determinación de la eficiencia de remoción de MO y Benceno con el sistema acoplado PBA/PFF/CPC

El tratamiento con el mejor porcentaje de remoción fue el elegido para probar el sistema acoplado PBA/PFF/CPC mediante el siguiente procedimiento:

Se colectarán litros de agua residual de la PTAR del edificio de Microbiología de los cuales, se vaciaron en el SBR y se iniciará la aireación. Del agua residual restante, un litro se usará para disolver "X" ml de benceno y vaciarlo al SBR para obtener "Y" L de agua residual adicionada con benceno (ARB). Se usará la cantidad de benceno más alta con base a los resultados de la biodegradabilidad obtenido en el apartado de adaptación de benceno.

En la tabla 1 se observaran las muestras de ARB, Efluente de tratamiento biológico (E1) y Efluente del PFF (E2) que se tomaran durante el experimento, para análisis de DBO₅, DQOs, pH, color verdadero y benceno.

Muestra	DBO5	DQOs	pH	Color verdadero	Benceno	Muestreo
ARB	M1-1	M1-2	M1-3	M1-4	M1-5	M1-6
E1	M2-1	M2-2	M2-3	M2-4	M2-5	M2-6
E2	M3-1	M3-2	M3-3	M3-4	M3-5	M3-6

Tabla 1 Muestras obtenidas durante el experimento
Fuente: Elaboracion Propia

Para comprobar la eficacia del sistema acoplado se usó el factor de biodegradabilidad (DBO₅/DQO), que indica la efectividad del proceso debido a que muestra la fracción de MO contenida en el AT que es susceptible de ser metabolizada por microorganismos, de acuerdo con los valores descritos en la tabla 2.

DBO ₅ /DQO	Carácter
>0.8	Muy biodegradable
0.7 – 0.8	Biodegradable
0.3 – 0.7	Poco biodegradable
<0.3	No biodegradable

Tabla 2 Relación DBO₅/DQO
Fuente: Elaboracion Propia

Resultados

Desarrollo del proceso biológico aerobio (PBA) con lodos activados para remoción de MO y benceno

En este apartado se presentan los resultados de la estabilización del PBA, proceso necesario para la remoción de la MO y la capacidad de la población de microorganismos de biodegradar al benceno.

Estabilización del PBA.

La evolución de los Solidos Suspendidos Volatiles (SSV) y el Indice Volumetrico de Lodos (IVL) durante la degradación aerobia de la MO se muestran en la Figura 3.

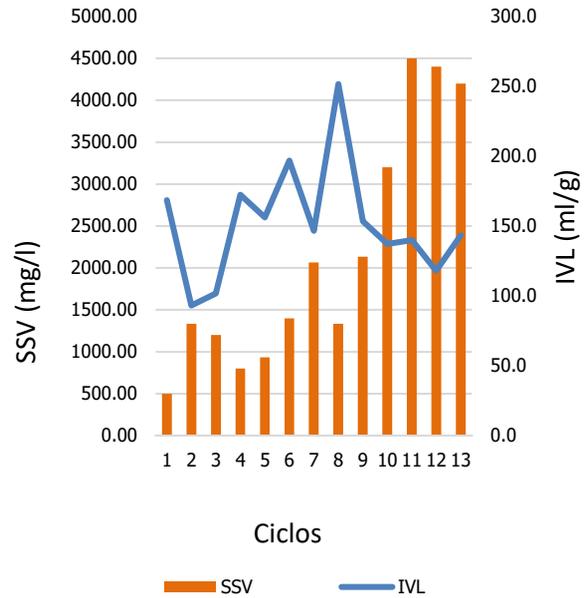


Figura 3 Evolución de SSV y el IVL durante la estabilización
Fuente: Elaboracion Propia

Adaptación del PBA al Benceno

La utilización de Sustrato, cuantificado como DQO, durante la degradación de benceno y MO se muestra en la Figura 4. La concentración inicial de sustrato para los reactores RC, R1 y R2 fue 678.5 mg O₂/l, 1005.5 mg O₂/l y 2300.0 mg O₂/l respectivamente. Es de especial interés observar que la utilización del sustrato empezó en los tres reactores en la primera media hora, debido a que disminuyó la DQOs, y posteriormente se mantuvo constante, en un promedio de 198.6 mg O₂/l, 198.5 mg O₂/l y 197.4 mg O₂/l respectivamente.

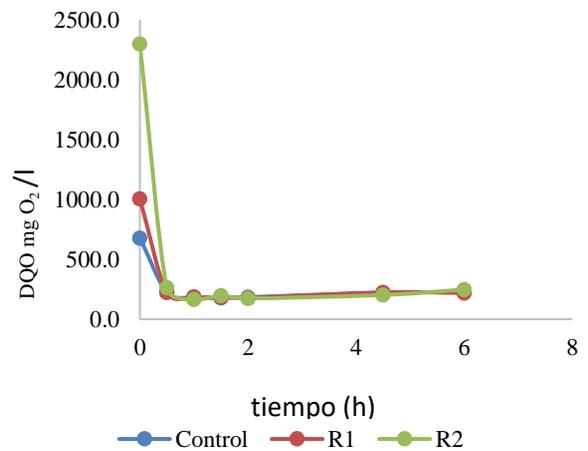


Figura 4 Utilización de Sustrato durante degradación de MO y benceno
Fuente: Elaboración Propia

La evolución de los SSV indicativo de contenido de microorganismos durante la degradación aerobia del sustrato se muestra en la Figura 5. En cada serie se muestran los valores iniciales de SSV en cada reactor. La concentración final de SSV para los reactores R1 y R2 fue de 5400 mg/l y 5800 mg/l respectivamente.

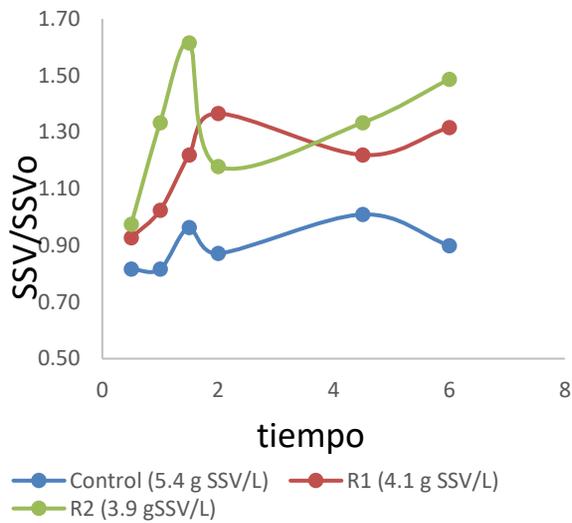


Figura 5 Evolución de SSV durante degradación de MO y benceno
Fuente: *Elaboración Propia*

En cuanto al reactor control RC, se observó la fase de adaptación en la primera hora, La concentración final de SSV fue de 4900 mg/l.

Diseño y construcción del CPC

Se presenta en este apartado el perfil obtenido del CPC y la posterior construcción de los canales.

Diseño del CPC

En la Figura 6. Se muestran las variables que se obtienen al emplear las Ecuaciones 6, 7, y 8, resultando ρ como la distancia \overline{RS} para obtener el punto reflector genérico S.

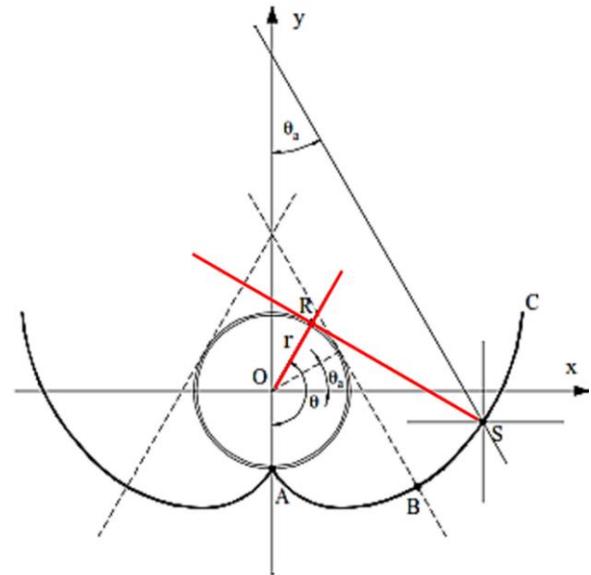


Figura 6 Variables para la obtención del perfil del CPC
Fuente: *Malato y Blanco, 2002*

En base a estas variables, se graficó el perfil del CPC, como se aprecia en la Figura 7.

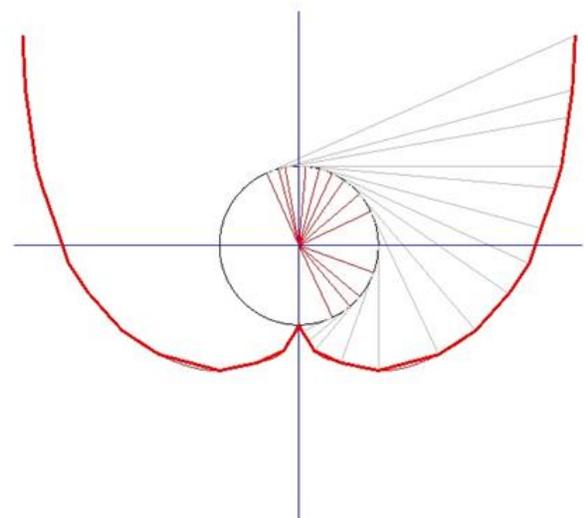


Figura 7 Perfil del CPC,
Fuente: *Elaboración Propia*

Construcción del CPC

El reactor CPC construido constó de 6 canales de aluminio, (130 mm de apertura, 80 mm de alto, 800 mm de largo) montados sobre un soporte de acero, inclinado a 20° correspondiente a la latitud en la cual se encuentra la ciudad de Querétaro, Qro. En la Figura 8 se muestra el prototipo CPC construido en soporte a 20°.



Figura 8 CPC construido y montado en soporte a 20°
Fuente: Elaboración Propia

En la Figura 9 se muestra el prototipo CPC construido en soporte y montado los tubos de acrílico, en las cuales se usaron las conexiones de PVC.



Figura 9 CPC con los tubos de acrílico montados
Fuente: Elaboración Propia

Desarrollo del PFF para la remoción de benceno

Se realizaron los tratamientos aleatorios de PFF para obtener el que tenga una remoción más alta de benceno medido como DQOs y posteriormente utilizarlo en el proceso acoplado.

Diseño experimental

Los tratamientos se realizaron durante 12 días en el mes de agosto entre 13:00 – 15:00 hrs. Se definió como tiempo de reacción 50 minutos de acuerdo con bibliografía. Sin embargo, para corroborar la disminución en la concentración de MO y Benceno medidos como DQOs en tiempos más cortos, se realizaron mediciones a los 10 y 25 minutos. No se modificó el pH.

Las mediciones de pH al inicio y al final de los tratamientos resultaron en promedio de 7.5 y 7.6 unidades respectivamente. Por otro lado, la evolución de la temperatura del agua durante los tratamientos se muestra en la Figura 10.

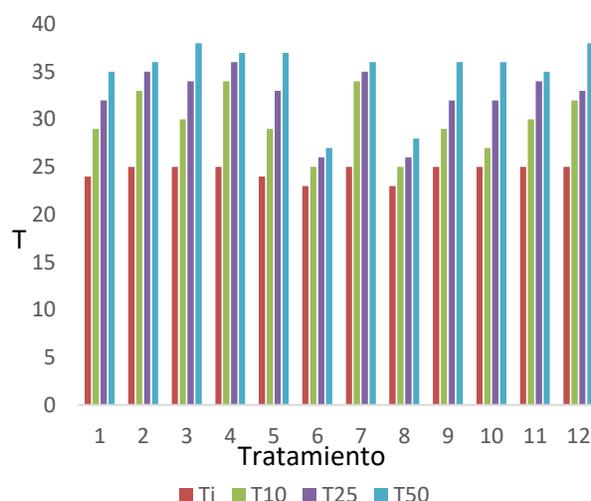


Figura 10 Evolución de la temperatura durante los tratamientos. Las series indican T al inicio, 10, 25 y 50 minutos

Fuente: Elaboración Propia

Se estima que el fotoreactor tiene capacidad para adsorber temperaturas de alrededor 60-70°C. Al respecto, la temperatura del agua aumentó conforme se incrementó el tiempo, pero no sobrepasó los 40°C, esto se debe a la temporada en que se realizaron los experimentos. Sin embargo, como se puede observar en la tabla 3, donde se muestra los resultados de % Remoción, el pH o la temperatura no fueron un factor determinante en la disminución de la concentración, debido a que, en promedio, en todos se observó una remoción.

Orden Corrida	Fe(II) mmol/l	H2O2 mg/l	DQOi mg O ₂ /l	DQOf mg O ₂ /l	% Remoción DQO
1	0.5	50	539.3	266.0	50.7*
2	0.09	50	481.3	281.6	41.5*
3	0.5	3	468.6	219.6	53.1*
4	0.5	3	470.6	271.0	42.4
5	0.5	3	455.6	270.6	40.6
6	0.09	3	461.6	294.6	36.2
7	0.09	50	481.6	311.6	35.3*
8	0.09	3	469.3	260.6	44.5
9	0.09	3	510.3	301.3	41.0*
10	0.09	50	416.0	266.0	36.0
11	0.5	50	593.3	238.6	59.8*
12	0.5	50	467.3	190.6	59.5

DQOi = Demanda Química de Oxígeno inicial, DQOf= Demanda Química de Oxígeno final *DIAS NUBLADOS

Tabla 3 Resultados del Diseño Experimental en base a 2 factores y 2 niveles

Fuente: Elaboración Propia

Los resultados de la cinética indicaron que la mayor remoción se obtuvo a los 50 minutos y son los que se analizaron con el programa estadístico. Se observa también que los porcentajes de remoción más altos son 50.7%, 59.8% y 59.5%, los cuales concuerdan en que son el triplicado para un mismo tratamiento, esto es similar a lo obtenido de otros autores, donde se ha trabajado con 50 mg/l de H₂O₂ en períodos de tiempo entre 30 y 60 minutos.

Los resultados del programa estadístico Minitab se muestran a continuación, empezando con la gráfica de Pareto de efectos estandarizados (Figura 11), en la cual se observa la magnitud y la importancia de los efectos, en este caso, Fe²⁺ y H₂O₂.

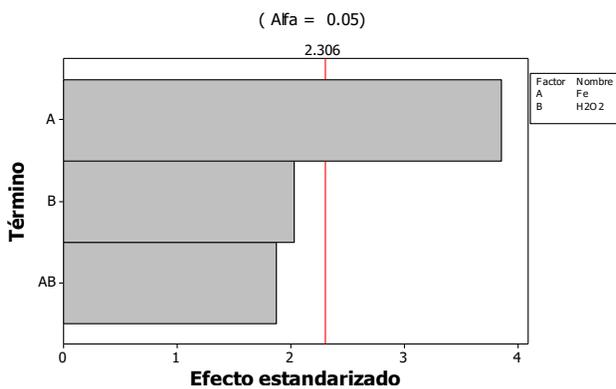


Figura 11 Gráfica de Pareto de efectos estandarizados
 Fuente: Elaboración Propia

El Fe²⁺ es el factor que tiene el mayor efecto en el proceso y se corrobora con la gráfica normal de efectos estandarizados (Figura 12), en donde la posición del factor Fe²⁺, alejado de 0 y valor alto, indica que el efecto es positivo, provoca un aumento en la respuesta, el porcentaje de remoción.

En la gráfica de efectos principales (Figura 12.) se observa la media del porcentaje de remoción para las medias de cada factor en cada nivel. La pendiente de cada línea indica el grado de efecto que existe entre los niveles, si la línea es horizontal, paralela al eje X no hay efecto principal, por lo tanto, existe un efecto más importante en la concentración de Fe²⁺ comparado con el H₂O₂

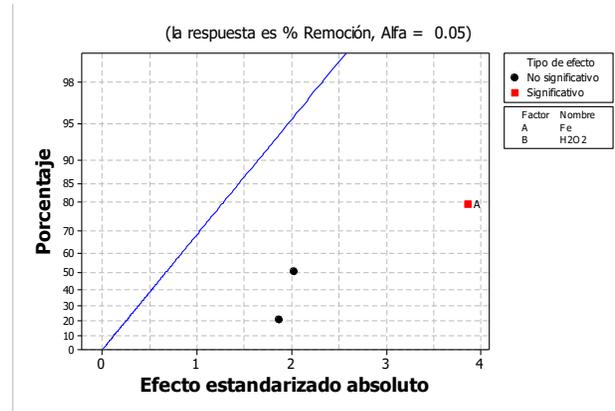


Figura 12 Gráfica normal de efectos estandarizados
 Fuente: Elaboración Propia

En la Figura 13. Se muestra la gráfica de cubos, donde se observa la media de los datos para porcentaje de remoción de los factores relacionados entre sí.

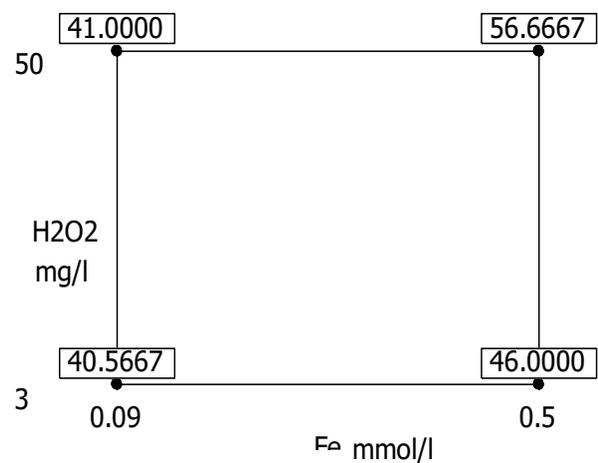


Figura 13 Gráfica de cubos (medias de los datos) para % Remoción
 Fuente: Elaboración Propia

El mayor porcentaje se obtuvo con el tratamiento de Fe²⁺ 0.5 mmol/l y H₂O₂ 50 mg/l, con una remoción de 56.66 % del agua tratada adicionada con benceno cuantificada como DQOs. Los valores reportados en la bibliografía concuerdan para la concentración de H₂O₂, respecto al ion Fe²⁺ a pH neutros, se han trabajado con concentraciones menores o mayores a 0.5 mmol/L.

Determinación de la eficiencia de remoción de benceno y MO del agua con el sistema PBA/PFF/CPC

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos de la prueba del sistema acoplado:

Muestra	¹ DBO ₅ mg/l	² DQO mgO ₂ /l	² pH	² Color verdadero U Pt-Co	¹ Benceno µg/l
ARB	306.80	2365	8.3	725.0	280 984.360
E1	139.50	658	8.4	847.5	52 254.370
E2	129.600	318	8.4	220.0	30 915.610

¹DBO₅ y Benceno se analizaron en Laboratorio externo, acreditación EMA (No. AG-160-027/12); métodos NMX-AA-028-SCFI-2001 y EPA 8260C-2006.
²Métodos realizados en el laboratorio de Tratamiento de Aguas.

Tabla 4 Resultados del sistema acoplado PBA/PFF/CPC
Fuente: Elaboración Propia

Se logró una remoción significativa del benceno después del PBA, de 81.403%, comparado contra el obtenido por el foto Fenton, en relación con E1 y E2 de 40.837%. La remoción de MO como DBO₅ en el PBA fue de 54.531%, y del foto Fenton (E1 contra E2) fue de 42.3%. En la tabla 5 se muestran los resultados de %R para cada sistema.

Analito	PBA	PBA/PFF/CPC
MO	54.531%	57.757 %
Benceno	81.403 %	88.997%

Tabla 5 Comparación del %R de PBA y PBA/PFF/CPC
Fuente: Elaboración Propia

Por lo tanto, si se observa que incrementó la remoción de los contaminantes MO y benceno. Sin embargo, de acuerdo con el factor de biodegradabilidad DBO₅/DQO.

	DBO ₅ /DQO	Carácter
ARB	0.129	No biodegradable
E1	0.212	No biodegradable
E2	0.407	Poco biodegradable

Tabla 6 Resultados del factor de biodegradabilidad
Fuente: Elaboración Propia

El sistema acoplado puede producir agua tratada poco biodegradable, resultado cercano al de 0.5, valor obtenido en un pretratamiento usando foto Fenton para remoción de benceno, en 60 min de reacción. Sin embargo, se debe señalar que el día que se realizó la prueba se inició con una radiación luminosa de 161.7 W/m², pero a los 25 minutos decayó a 32.2 W/m², terminando en 28.56 W/m² a los 50 minutos que duró el tratamiento, situación que provocaría una pobre eficiencia en la generación del radical OH. El espectro de UV solar no tiene variación esencialmente en un sitio específico durante todo el año, sin embargo, las nubes modifican la energía UV total que alcanza la superficie de la Tierra, aunque la distribución de la longitud de onda no se ve afectada.

Es necesario conocer el promedio anual de radiación UV que incide sobre la región, para poder predecir la cantidad de energía que alcanza a esa superficie en específico.

Conclusiones

En el presente trabajo arroja las siguientes conclusiones

Estabilización del PBA

Como se muestra en la Figura 3, hubo el crecimiento de los microorganismos, el cual se identifica en función del aumento en la concentración de SSV, los microorganismos utilizaron el sustrato como alimento para crear nuevas células. Así mismo, la disminución en el IVL mostró que la población de microorganismos presente en el licor mixto fue adecuada para favorecer la sedimentación del lodo y para la obtención de un efluente sin flóculos.

Adaptación del PBA al Benceno

La concentración cuantificada como DQOs aumentó en función de la cantidad de benceno que se le adicionó al agua residual a tratar. Es de especial interés observar que la utilización del sustrato empezó en los tres reactores en la primera media hora, debido a que disminuyó la DQOs, y posteriormente se mantuvo constante, en un promedio de 198.6 mg O₂/l, 198.5 mg O₂/l y 197.4 mg O₂/l respectivamente.

En los reactores R1 y R2 se observó que la cantidad de SSV aumentó en las primeras dos horas, lo cual indica que los microorganismos utilizaron el sustrato en exceso para crecimiento. Posteriormente, empezaron la fase estacionaria.

Por lo tanto, la cantidad inicial de SSV es un factor determinante para la utilización de sustrato y posterior crecimiento de los microorganismos, no se observó una inhibición del crecimiento de los microorganismos que conforman al lodo activado del SBR al utilizar benceno como sustrato. En esta prueba se esperó que no se presentara inhibición de crecimiento por toxicidad al aumentar la concentración de benceno y los SSVLM continuarán en el rango adecuado de 2000-5000 mg/l.

En cuanto al reactor control RC, se observó la fase de adaptación en la primera hora, posteriormente empezó la fase de crecimiento exponencial que sólo continuó alrededor de media hora. Al final de la cinética se alcanzó a observar la fase de respiración endógena. La concentración final de SSV fue de 4900 mg/l.

Diseño experimental

En base a la teoría, la concentración de Fe^{2+} dirige la reacción en el proceso homogéneo Fenton, sin embargo, las aguas residuales tratadas contienen diversos aniones que reaccionan con el Fe, tales como fosfatos, carbonatos, cloruros, generando menos especies oxidantes, al ser el Fe el catalizador en la reacción (como Fe^{2+}) y ser fotorreducido (Fe^{3+}) para continuar con el ciclo, es necesario que se encuentre en concentración necesaria para poder producir el PAO, en este caso, 0.5 mmol/L.

Sin embargo, el exceso de Fe afecta la calidad visual del agua tratada, debido a que a pH neutro también el Fe^{2+} precipita como hidróxido. El color verdadero se midió en el tratamiento $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ 0.5 mmol/l - 50 mg/l, donde se obtuvo una remoción del 40%, no obstante, como color aparente, el agua tratada se observa más turbia.

Se logró estabilizar un reactor biológico aerobio de lodos activados en modalidad SBR. El sistema PFF/CPC es factible y mostró eficiencia en la disminución de la concentración del benceno.

Se consiguió una mejora con el sistema PBA/PFF/CPC en la remoción de benceno y MO contenidos en agua residual comparado con el obtenido por el sistema PBA.

El Fe^{2+} es un factor importante en el PFF a pH neutro en aguas residuales, y se requiere a una concentración mayor que la utilizada a pH ácido, por lo tanto, se propone el uso de un agente quelante como el ácido etilendiamino-N, N'-disuccínico (EDDS) para mantenerlo disuelto y no generar lodos, o la realización de un proceso heterogéneo en el cual el Fe^{2+} se encuentre fijo en un soporte reutilizándose el fotocatalizador. La existencia de contaminantes emergentes en el ambiente es un hecho que no puede ser ignorado debido a los efectos adversos que presentan sobre el ser humano y el resto de seres vivos.

Es por ello que se requiere de su continua monitorización, regulación y eliminación de los cuerpos de agua. Como se ha visto, existen evidencias que demuestran que los sistemas convencionales de tratamiento biológico en la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes de los sistemas acuáticos es insuficiente. De modo que se hace necesaria la aplicación de técnicas eficientes en la eliminación de estas sustancias, tales como los POA.

La aplicación de estas alternativas permite obtener resultados satisfactorios en la remoción de contaminantes orgánicos. Sin embargo, cada una de ellas presenta inconvenientes asociados. En el caso de los POA, a pesar de que algunos de ellos son capaces de aprovechar la radiación solar, suelen ser tecnologías bastante costosas y en ocasiones generan subproductos más persistentes y tóxicos que los compuestos originales.

Referencias

- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. *Journal of hazardous materials*, 323, 274-298.
- Arias, A. N. A., Calle, J. R., Villaseñor, E. A., & Hernández, J. A. (2015). Remoción fotocatalítica de DQO, DBO5 y COT de efluentes de la industria farmacéutica. *Revista politécnica*, 8(15), 9-17.
- Carra, I., López, J. C., Santos-Juanes, L., Malato, S., & Pérez, J. S. (2013). Iron dosage as a strategy to operate the photo-Fenton process at initial neutral pH. *Chemical engineering journal*, 224, 67-74.
- Durán-Álvarez, J. C., Prado, B., González, D., Sánchez, Y., & Jiménez-Cisneros, B. (2015). Environmental fate of naproxen, carbamazepine and triclosan in wastewater, surface water and wastewater irrigated soil—results of laboratory scale experiments. *Science of the Total Environment*, 538, 350-362.

- Formisano, F., Fiorentino, A., Rizzo, L., Carotenuto, M., Pucci, L., Giugni, M., & Lofrano, G. (2016). Inactivation of *Escherichia coli* and Enterococci in urban wastewater by sunlight/PAA and sunlight/H₂O₂ processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 104, 178-184.
- Giannakis, S., López, M. I. P., Spuhler, D., Pérez, J. A. S., Ibáñez, P. F., & Pulgarin, C. (2016). Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—part 1: a review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 199-223.
- Hays, S. M., Pyatt, D. W., Kirman, C. R., & Aylward, L. L. (2012). Biomonitoring Equivalents for benzene. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 62(1), 62-73.
- Hernández-Rodríguez, M. J., Fernández-Rodríguez, C., Doña-Rodríguez, J. M., González-Díaz, O. M., Zerbaní, D., & Peña, J. P. (2014). Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 163-171.
- Jiao, W., Luo, S., He, Z., & Liu, Y. (2017). Applications of high gravity technologies for wastewater treatment: a review. *Chemical Engineering Journal*, 313, 912-927.
- Kalogirou, S. A. (2004). Solar thermal collectors and applications. *Progress in energy and combustion science*, 30(3), 231-295.
- Klamerth, N., Rizzo, L., Malato, S., Maldonado, M. I., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at µgL⁻¹ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water research*, 44(2), 545-554.
- Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A., Fernández-Alba, A., & Mailhot, G. (2012). Treatment of municipal wastewater treatment plant effluents with modified photo-Fenton as a tertiary treatment for the degradation of micro pollutants and disinfection. *Environmental science & technology*, 46(5), 2885-2892.
- Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. (2013). Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: a comparison. *Water research*, 47(2), 833-840.
- Levin M.A., Gealt M.A. (1997). Biotratamiento de residuos tóxicos y peligrosos. Edit Mc Graw-Hill. México. Pag. 250-254, 256-257.
- Littlejohns, J. V., & Daugulis, A. J. (2008). Kinetics and interactions of BTEX compounds during degradation by a bacterial consortium. *Process Biochemistry*, 43(10), 1068-1076.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., & Richter, C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(1), 1-15.
- Malato Rodríguez S., Gálvez, J. B., Rubio, M. M., Ibáñez, P. F., Padilla, D. A., Pereira, M. C., & De Oliveira, J. C. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, 77(5), 513-524.
- McEldowney Sh., D.J. Hardman, S. Waite (1993) Pollution: ecology and biotreatment, edited by Longman Scientific 1485-1491. & Technical, England, p. 322.
- Manenti, D. R., Soares, P. A., Módenes, A. N., Espinoza-Quñones, F. R., Boaventura, R. A., Bergamasco, R., & Vilar, V. J. (2015). Insights into solar photo-Fenton process using iron (III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 266, 203-212.
- Márquez Lona, H. M., & Tiscareño Lechuga, F. (1999). La fotooxidación en el tratamiento de aguas residuales. *Ingeniería química*, 31(358), 101-108.
- Mendoza, B.M. (2016). Acoplamiento de un Sistema biológico aerobio a un proceso avanzado de oxidación para el tratamiento de un efluente acuoso. Tesis de maestría. UAQ. México.

Modificación a la Norma Oficial Mexicana. NMX-127-SSA1-1994. Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación. 22 de noviembre de 2000.

Ning, X. A., Wang, J. Y., Li, R. J., Wen, W. B., Chen, C. M., Wang, Y. J., & Liu, J. Y. (2015). Fate of volatile aromatic hydrocarbons in the wastewater from six textile dyeing wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 136, 50-55.

Norma Mexicana NMX-AA-030/2-SCFI-2011. Análisis de agua. Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. Parte 2. Determinación del índice de la demanda química de oxígeno. Método de tubo sellado a pequeña escala. Diario Oficial de la Federación. Diario Oficial de la Federación 27 de junio de 2013.

Norma Mexicana NMX-AA-034-SCFI-2015. Análisis de agua. Medición de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. Diario Oficial de la Federación.

Norma Oficial Mexicana. NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación. 6 de enero de 1997.

Norma Oficial Mexicana. NOM-003-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas tratadas que se reúsen en servicios al público. Diario Oficial de la Federación. 21 de septiembre de 1998.

Pouran, S. R., Aziz, A. A., & Daud, W. M. A. W. (2015). Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 53-69.

Poyatos, J. M., Muñio, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., & Osorio, F. (2010). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205(1-4), 187.

Ramteke, L. P., & Gogate, P. R. (2015a). Synthesis and characterization of modified activated sludge for biological oxidation with isolation studies and performance evaluation. *Separation and Purification Technology*, 141, 179-187.

Ramteke, L. P., & Gogate, P. R. (2015b). Treatment of toluene, benzene, naphthalene and xylene (BTNXs) containing wastewater using improved biological oxidation with pretreatment using Fenton/ultrasound based processes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 247-260.

Ramteke, L. P., & Gogate, P. R. (2016). Removal of benzene, toluene and xylene (BTX) from wastewater using immobilized modified prepared activated sludge (MPAS). *Journal of chemical technology and biotechnology*, 91(2), 456-466.

Rao, S., Murty, K.S., Badu N. (2015a). Biokinetics of removal of BOD and COD from domestic sewage using fluidized bed bioreactor. *International Journal of Engineering and Science*, 5(5), 01-06.

Rao, G. S., Murty, K. S., & Naveen, A. (2015b). Food Processing Industrial Effluent Treatment Using FBBR. *Food Processing*, 5(08).

Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F., & Silva, A. M. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment international*, 75, 33-51.

Rodrigues, C. S., Madeira, L. M., & Boaventura, R. A. (2013). Optimization and economic analysis of textile wastewater treatment by photo-Fenton process under artificial and simulated solar radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(37), 13313-13324.

Rubio-Clemente, A., Chica, E. L., & Peñuela, G. A. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y Competitividad*, 16(2), 211-223.

Shadi, A. M., Yaghmaei, S., Vafaei, F., Khataee, A. R., & Hejazi, M. S. (2015). Degradation of benzene, toluene, and xylene (BTX) from aqueous solution by isolated bacteria from contaminated sites. *Research on Chemical Intermediates*, 41(1), 265-275.

Shahidi, D., Roy, R., & Azzouz, A. (2015). Advances in catalytic oxidation of organic pollutants—Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 277-292.

Siemens, J., Huschek, G., Siebe, C., & Kaupenjohann, M. (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City–Mezquital Valley. *Water Research*, 42(8), 2124-2134.

Tanveer, M., & Guyer, G. T. (2013). Solar assisted photo degradation of wastewater by compound parabolic collectors: review of design and operational parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24, 534-543.

Zacarías, V. H. R., Machuca, M. A. V., Soto, J. L. M., Equihua, J. L. P., Cardona, A. A. V., Calvillo, M. D. L., & González, J. V. (2017). Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano-industriales de Morelia, Michoacán, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(2), 221-235.