INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA



"EVALUACIÓN DEL FERRATO DE POTASIO COMO AGENTE OXIDANTE DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES."

> TITULACIÓN INTEGRAL TESIS PROFESIONAL

QUE PRESENTA: JIMÉNEZ GAETA CÉSAR ADRIÁN

PARA OBTENER EL TÍTULO DE: INGENIERO AMBIENTAL

TIJUANA, B.C.

NOVIEMBRE 2018





Instituto Tecnológico de Tijuana

LIBERACIÓN DEL PROYECTO PARA LA TITULACIÓN INTEGRAL

CENTRO DE GRADUADOS E INV. EN QUÍMICA Tijuana, Baja California, 26/noviembre/2018 OFICIO No. 283/CG/2018

> ASUNTO: Liberación de Proyecto Titulación integral

C. LIC. MARCO ANTONIO RODRÍGUEZ MORENO JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES PRESENTE.

Por este medio le informo que ha sido liberado el siguiente proyecto para la Titulación integral:

Nombre del egresado: César Adrián Jiménez Gaeta

Carrera: Ing. Ambiental

No. de control: 14210682

Nombre del proyecto: "Evaluación del ferrato de potasio como agente oxidante de contaminantes emergentes en aguas residuales".

Producto: Tesis Profesional

Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante actividad para la formación profesional de nuestros egresados.

ATENTAMENTE

EXCELENCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA® Por una Juventud Integrada al Desarrollo de México *

M.C. JORGE CARLOS RÍOS JEFE DEL CENTRO DE GRADUADOS E INV. EN QUÍMICA

SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA CENTRO DE GRADUADOS Instituto Tecnológico de Tijuana

DR. SERGIO PÉREZ SICAIROS ASESOR

DR. BALTER TRUTILLO NAVARRETE REVISOR

arolinu DRA. CAROLINA SILVA CARRILLO REVISOR

c.p. Archivo JCR/enmv



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Av. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin, Fracc. Tomás Aquino C.P. 22414, Tijuana, Baja California. Conmut. (664) 6078400 Ext. 101. e-mail: direccion@tectijuana.mx,



www.tectijuana.edu.mx

Dedicatoria

Quisiera dedicar este trabajo a mis amigos de la institución, que juntos pudimos motivarnos en los momentos más difíciles escolares y personales.

A mi co-asesor Dr. Balter Trujillo Navarrete que, con su apoyo y carácter inigualable, nos apoyó con su conocimiento profesional y personal durante las clases impartidas y durante la realización de esta investigación.

A el Dr. Sergio Pérez Sicairos, quien nos introdujera a la investigación y que con su apoyo, confianza y actitud magnánima nos dio todo el conocimiento para seguir en busca de soluciones a los problemas profesionales, y que con su espíritu joven y generoso actuó menos como un docente y más como un amigo.

Y más importante dedico este trabajo a mis padres, que con su esfuerzo han hecho todo lo posible para darme la oportunidad de enfocarme 100% en mi carrera profesional, que han podido darme todo lo necesario para cumplir con mis metas y con mis sueños, y que me han enseñado los valores del arduo trabajo como único camino hacia el éxito y la satisfacción personal, y que sin los cuales no podría estar donde me encuentro ahora.

Contenido

Dedicatoria	ii				
Lista de Figurasv					
Lista de Tablas v	ii				
Abreviaturasvi	ii				
Agradecimientos i	x				
Reconocimiento institucional	х				
Resumen de la tesis	¢				
I. Introducción	1				
II. Justificación y objetivos	2				
2.1. Justificación	2				
2.2. Objetivo general	4				
2.3. Objetivos particulares	4				
III. Antecedentes y marco teórico	5				
3.1. Coagulación y oxidación	5				
3.1.1. Tipos de coagulantes y oxidantes	5				
3.2. Ferrato de potasio	6				
3.2.1. Investigaciones previas del ferrato de potasio.	6				
3.3. Procesos de oxidación avanzada	7				
3.4. Hipótesis	8				
IV. Experimental	9				
4.1. Equipos	9				
4.2. Reactivos	9				
4.3. Recolección de agua residual10	0				

2	4.4.	Ensamble del sistema de reacción con temperatura controlada y fotoasistido por
1	radiac	ión UV11
2	4.5.	Preparación de soluciones12
V.	Res	ultados y discusión13
Į	5.1.	Efecto de la concentración del ferrato de potasio y de la temperatura sobre la
(oxidad	tión de NB en agua residual14
Ĩ	5.2.	Parámetros de calidad del agua residual16
[5.3.	Efecto del pH del agua residual sobre la oxidación de NB
[5.4.	Efecto de la concentración de ferrato sobre la oxidación fotoquímica de NB en
á	agua r	esidual21
ļ	5.5.	Efecto del pH del agua residual sobre la oxidación fotoquímica de NB23
Į	5.6.	Efecto del gasto volumétrico sobre la oxidación fotoquímica de NB24
ļ	5.7.	Análisis de parámetros de calidad de agua con UV
[5.8.	Estimación del orden de reacción durante la remoción de NB
VI.	Con	clusiones
VII	. Refe	erencias
An	exos.	

Lista de Figuras

Figura 1. Recolección de agua residual del tanque de sedimentación
Figura 2. Sistema ensamblado para los experimentos de degradación de NB 11
Figura 3. Ferrato de potasio utilizado para tratamiento agua residual
Figura 4. Esquema de superficie del diseño13
Figura 5. Remoción de NB bajo diferentes concentraciones. [K ₂ FeO ₄] = 0.5, 1.0 y 1.5 mM,
[NB] ₀ = 15 mg/L
Figura 6. Superficie de respuesta para el diseño de experimentos a diferente temperatura
y concentración de K_2 FeO ₄ 16
Figura 7. Gráfico de variación de turbidez, 7a antes y 7b después del proceso de oxidación.
Figura 8. Gráfico de variación de oxígeno disuelto, 8a antes y a 8b después del proceso de
oxidación
Figura 9. Gráfico de variación de potencial de hidrógeno (pH), 9a antes y 9b después del
proceso de oxidación
Figura 10 . Degradación de NB bajo diferentes valores de pH. $[K_2FeO_4] = 2.0 \text{ mM}, [NB]_0 = 15$
Figura 10. Degradación de NB bajo diferentes valores de pH. $[K_2FeO_4] = 2.0 \text{ mM}$, $[NB]_0 = 15 \text{ mg/L}$, T = 70 °C.20
Figura 10. Degradación de NB bajo diferentes valores de pH. $[K_2FeO_4] = 2.0 \text{ mM}$, $[NB]_0 = 15$ mg/L, T = 70 °C.Figura 11. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de ferrato. $[NB]_0$
 Figura 10. Degradación de NB bajo diferentes valores de pH. [K₂FeO₄] = 2.0 mM, [NB]₀ = 15 mg/L, T = 70 °C. Figura 11. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de ferrato. [NB]₀ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 5 mL/min.
 Figura 10. Degradación de NB bajo diferentes valores de pH. [K₂FeO₄] = 2.0 mM, [NB]₀ = 15 mg/L, T = 70 °C. 20 Figura 11. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de ferrato. [NB]₀ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 5 mL/min. 21 Figura 12. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K₂FeO₄. [NB]₀
Figura 10. Degradación de NB bajo diferentes valores de pH. $[K_2FeO_4] = 2.0 \text{ mM}, [NB]_0 = 15$ mg/L, T = 70 °C.20Figura 11. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de ferrato. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 5 mL/min.21Figura 12. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K2FeO4. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 7.5 mL/min.22
Figura 10. Degradación de NB bajo diferentes valores de pH. $[K_2FeO_4] = 2.0 \text{ mM}, [NB]_0 = 15$ mg/L, T = 70 °C.20Figura 11. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de ferrato. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 5 mL/min.21Figura 12. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K2FeO4. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 7.5 mL/min.22Figura 13. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K2FeO4. $[NB]_0$
Figura 10. Degradación de NB bajo diferentes valores de pH. $[K_2FeO_4] = 2.0 \text{ mM}$, $[NB]_0 = 15$ mg/L, T = 70 °C.20Figura 11. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de ferrato. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 5 mL/min.21Figura 12. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K2FeO4. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 7.5 mL/min.22Figura 13. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K2FeO4. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 10 mL/min.23
Figura 10. Degradación de NB bajo diferentes valores de pH. $[K_2FeO_4] = 2.0 \text{ mM}, [NB]_0 = 15$ mg/L, T = 70 °C.20Figura 11. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de ferrato. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 5 mL/min.21Figura 12. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K2FeO4. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 7.5 mL/min.22Figura 13. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K2FeO4. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 7.5 mL/min.23Figura 14. Degradación fotoquímica de NB bajo diferentes valores de pH. $[K_2FeO_4] = 2.0$
Figura 10. Degradación de NB bajo diferentes valores de pH. $[K_2FeO_4] = 2.0 \text{ mM}, [NB]_0 = 15$ mg/L, T = 70 °C.20Figura 11. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de ferrato. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 5 mL/min.21Figura 12. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K2FeO4. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 7.5 mL/min.22Figura 13. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K2FeO4. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 10 mL/min.23Figura 14. Degradación fotoquímica de NB bajo diferentes valores de pH. $[K_2FeO_4] = 2.0$ mM, $[NB]_0 = 15$ mg/L. Gasto Volumétrico = 10 mL/min. T = 25 °C.24
Figura 10. Degradación de NB bajo diferentes valores de pH. $[K_2FeO_4] = 2.0 \text{ mM}, [NB]_0 = 15$ mg/L, T = 70 °C.20Figura 11. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de ferrato. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 5 mL/min.21Figura 12. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K2FeO4. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 7.5 mL/min.22Figura 13. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K2FeO4. $[NB]_0$ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 10 mL/min.23Figura 14. Degradación fotoquímica de NB bajo diferentes valores de pH. $[K_2FeO_4] = 2.0$ mM, $[NB]_0 = 15$ mg/L. Gasto Volumétrico = 10 mL/min. T = 25 °C.24Figura 15. Degradación fotoquímica de NB bajo diferentes gastos volumétricos. $[K_2FeO_4] =$

Figura 16. Determinación de orden de reacción, de la oxidación de NB mediante K ₂ FeO ₄ .
[NB] _o = 15 ppm
Figura 17. Determinación de orden de reacción, de la oxidación de NB con K ₂ FeO ₄ asistida
con temperatura. $[NB]_0 = 15 \text{ ppm}.$ 28
Figura 18. Ajuste lineal de la degradación química del NB bajo diferentes concentraciones
de K ₂ FeO ₄ . [NB] ₀ = 15 mg/L. T = 70 °C
Figura 19. Ajuste lineal de la degradación fotoquímica del NB bajo diferentes
concentraciones de oxidante. Gasto Volumétrico = 5 mL/min. [NB] ₀ = 15 mg/L. T = 25 °C.29
Figura 20. Porcentajes de degradación de NB bajo diferentes concentraciones y
temperaturas. [NB] ₀ = 15 mg/L 35
Figura 21. Porcentajes de degradación fotoquímica de NB bajo diferentes concentraciones
y gastos volumétricos. [NB] ₀ = 15 mg/L. T = 25 °C

Lista de Tablas

Tabla 1- Abreviaturas	viii
Tabla 2: Parámetros de calidad a diferente temperatura y concentración.	19
Tabla 3. Análisis de parámetros de calidad de agua con radiación UV a 25°C.	26

Abreviaturas

°C	Grados centígrados
AR	Agua residual
CESPT	Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
Fe ⁺ⁿ	lones férricos
Fe ⁿ (OH) _n	Hidróxidos férricos
mm	Milímetros
mM	Mili molar o 10 ⁻³ molar
Mm ³	Millones de metros cúbicos
NB	Nitrobenceno
NOM	Normas Oficiales Mexicanas
NO _x	Óxidos de nitrógeno
NTU	Unidades Nefelométricas de Turbidez
OD	Oxígeno disuelto
рН	Potencial de hidrógeno
POA's	Procesos de oxidación avanzada
ppm	Partes por millón o 1 mg/kg
R ²	Coeficiente de determinación
REDOX	Reducción-oxidación
SO _x	Óxidos de azufre
т	Temperatura en grados centígrados
UV	Ultravioleta
UV-vis	Espectrofotometría ultravioleta-visible
v	Voltios

Agradecimientos

Quiero agradecer el Instituto Tecnológico de Tijuana, por tener todo lo necesario para una buena formación profesional, por conectarnos con docentes con entrega y dedicación, que comparten su conocimiento desinteresadamente para mi formación personal.

Quiero también agradecerles a ellos, a los buenos docentes que durante 9 semestres me guiaron hacia el conocimiento y elevar mi entrega hacia la identificación y resolución de problemas ambientales.

Reconocimiento institucional

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Tecnología de Membranas, del Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana, bajo la asesoría del Dr. Sergio Pérez Sicairos, como co-asesor el Dr. Balter Trujillo Navarrete y la Dra. Carolina Silva Carrillo.

Asimismo, se agradece al Instituto Tecnológico de Tijuana por el apoyo brindado durante toda la licenciatura, aportando salones, clases, laboratorios y docentes de calidad.

Resumen de la tesis

"Evaluación del ferrato de potasio como agente oxidante de contaminantes emergentes en aguas residuales"

Por:

César Adrián Jiménez Gaeta

Licenciatura en Ingeniería Ambiental

Instituto Tecnológico de Tijuana, 2018

Dr. Sergio Pérez Sicairos

Asesor de tesis

Dr. Balter Trujillo Navarrete

Co-asesor de tesis

En este trabajo de investigación, se presentan los resultados sobre la evaluación del ferrato de potasio en la oxidación de contaminantes emergentes en aguas residuales. Se analizó su efectividad bajo distintas condiciones experimentales como: temperatura (25 °C, 60 °C y 70 °C), pH (4, 7 y 10), concentración de oxidante (0.5 mM, 1 mM y 1.5 mM) y bajo irradiación UV, en el tratamiento de agua residual doméstica contaminada con nitrobenceno (15 ppm). Este compuesto se empleó como modelo para simular los contaminantes emergentes de la localidad y evaluar la efectividad en condiciones reales. Se analizaron parámetros antes y después del tratamiento como el pH, oxígeno disuelto, turbidez, y temperatura y se determinó mediante espectrofotometría de UV-vis (el cambio en la concentración de nitrobenceno). Se obtuvo una degradación considerable de nitrobenceno, de hasta el 90%, y una remoción de turbidez muy efectiva, bajo las condiciones estudiadas. Se tuvo que la mejor remoción fue a 70 °C. Por otra parte, bajo condiciones fotocatalíticas, con radiación UV (λ =254 nm), el ferrato removió hasta un 78% el nitrobenceno. Teniéndose resultados positivos para continuar con más experimentos. El ferrato de potasio sí podría ser utilizado para unificar los procesos de coagulación/floculación y la descontaminación del agua bajo ciertas condiciones.

xi

I. Introducción

Las diferentes actividades productivas, generan desechos diversos, son las fuentes principales de contaminación de los diferentes cuerpos de agua; lo que se traduce en diversos impactos ambientales. La falta de un tratamiento adecuado y reúso del agua residual generada, conduce a la sobreexplotación del recurso, la contaminación de ecosistemas, la degradación de los suelos y a un impacto negativo sobre la seguridad alimentaria (Richardson y col. 2003).

Ante esta problemática, el saneamiento de las aguas residuales adquiere más importancia para asegurar su recolección, conducción, tratamiento y adecuada disposición en los cuerpos receptores, en condiciones que no perjudiquen al medio ambiente ni a la salud de la población.

Parte de esta problemática corresponde a la presencia de contaminantes no regulados, y a sus efectos potenciales en la salud y ecosistemas (Clesceri y col. 1992).

En esta investigación se evaluó el tratamiento de agua residual doméstica enriquecida con nitrobenceno (NB), como contaminante emergente modelo, mediante el empleo de un agente oxidante, el cual además de degradar el contaminante, presenta buenas propiedades de coagulación-floculación, cualidad que permite llevar a cabo los dos procesos de manera simultánea, por un lado la oxidación de contaminantes presentes en el agua residual y, por otro, la eliminación de aquellas sustancias susceptibles de precipitación química.

Para esto se evaluó la utilización del compuesto K₂FeO₄, que posee propiedades coagulantes y oxidantes, generando residuos no activos que pueden ser descargados al ambiente receptor (Jiang y col. 2008). De esta manera, se buscó resolver el problema de procesos eficientes de remoción de contaminantes persistentes en agua residual, lo que a su vez podría impactar en el problema de falta de agua en la región, al reutilizar el agua y volverla útil para ciertas actividades que actualmente demandan agua potable.

1

II. Justificación y objetivos

2.1. Justificación

El agua potable en México, al igual que en el resto del mundo, se encuentra bajo una creciente demanda, lo que incrementa la presión sobre el abastecimiento. El crecimiento demográfico, la urbanización y el incremento en el consumo de agua en los hogares, la agricultura y la industria, han aumentado significativamente el uso del agua. Esta situación conduce a la escasez y perjudica notablemente el desarrollo del país. A pesar de esta condición, los usuarios del agua y demás actores involucrados en el sector, siguen satisfaciendo sus necesidades sin tomar en cuenta el desmedido uso de este vital líquido. Según la Comisión Estatal de Servicios Públicos del Estado de Tijuana (CESPT), Baja California posee escasez de recursos hídricos y la presencia de sistemas acuáticos continentales, tanto lacustres (lagos) como potamológicos (ríos, arroyos, manantiales, etc.) es limitada; a lo anterior se suma una baja precipitación pluvial, ya que solo en una pequeña porción del territorio estatal se presentan lluvias que en condiciones normales varían de 200 a 300 mm al año, mientras en el resto del Estado las precipitaciones disminuyen significativamente, hasta registrar 50 mm al año, por lo que el desabasto de agua potable en próximos años es actualmente inevitable (CESPT, 2015).

Según la CESPT, el volumen de agua disponible para la entidad es de 3,250 millones de metros cúbicos (Mm³) anuales, distribuido en las corrientes epicontinentales (ríos y arroyos) y subterráneas que drenan el territorio estatal. De este volumen, 2,950 Mm³ se concentran en el Valle de Mexicali, de los cuales 1,850 Mm³ provienen de aguas superficiales y 1,100 Mm³ de aguas subterráneas; los 300 Mm³ restantes provienen de los recursos acuíferos subterráneos localizados en el resto del Estado y de los almacenamientos existentes en las presas. De esta manera, tenemos que el 88 % del total de los recursos hidrológicos del Estado se localizan en el Valle de Mexicali; de este porcentaje, el río Colorado aporta el 57 %, equivalente a 1,681.5 Mm³, mientras el 12 %

2

restante se encuentra disperso en el resto del Estado (CESPT, 2015). Tal dependencia de un único recurso como lo es el Río Colorado coloca a Baja California en una posición muy delicada para sostener el crecimiento de la población del Estado. Por lo que ingresos adicionales de agua son requeridos de manera urgente. La presente investigación busca el tratamiento eficiente del agua residual doméstica mediante un proceso de oxidación y oxidación asistida por UV, como métodos alternativos a los convencionales, como el tratamiento con membranas, ozono y otros agentes químicos, tratando de reducir costos y simplificando el proceso. Con esto se pretende reducir dos problemáticas como lo son las descargas de agua residual a cuerpos receptores y el desabasto de agua potable, los cuales son muy reales en la región.

2.2. Objetivo general

Evaluar la degradación del contaminante de referencia nitrobenceno, en muestras reales de agua residual, mediante el oxidante K₂FeO₄, así como determinar la calidad del agua residual tratada mediante diferentes parámetros como pH, turbidez y oxígeno disuelto.

2.3. Objetivos particulares

- Establecer el programa de muestreo de agua residual doméstica en las instalaciones del Ecoparque.
- Ensamblar un sistema de reacción con temperatura controlada para la degradación de nitrobenceno.
- Elaborar un diseño de experimento para la degradación de nitrobenceno usando
 K₂FeO₄, considerando dos factores: la concentración del K₂FeO₄ y la temperatura.
- Ensamblar un sistema de reacción fotoquímica para evaluar la degradación de nitrobenceno asistido por UV.
- Evaluar el efecto de las variables: pH, radiación UV y gasto volumétrico para la combinación optimizada de la concentración de ferrato y temperatura.
- Caracterizar el agua residual tratada usando parámetros de calidad de agua (pH, turbidez y oxígeno disuelto).
- Analizar y discutir los resultados obtenidos de la degradación química con diferente temperatura y la asistida con radiación UV.

III. Antecedentes y marco teórico

El lento e ineficiente proceso de tratamiento de las aguas residuales conlleva a problemas de dispersión de contaminantes en el medio ambiente (Fenje y col. 2013). Existen distintas etapas en el tratamiento convencional y se dividen en tres generales (Voglar y col. 2013) como suelen ser: el tratamiento primario, que reduce aceites, grasas, arenas y sólidos gruesos; el tratamiento secundario, que está diseñado para degradar sustancialmente el contenido biológico del agua residual, el cual deriva los desechos orgánicos provenientes de residuos humanos, residuos de alimentos, jabones y detergentes. Por último, el tratamiento terciario que proporciona una etapa final para aumentar la calidad del efluente al estándar requerido antes de que éste sea descargado al ambiente receptor (mar, río, lago, campo, etc.), (Boorman y col. 1999).

3.1. Coagulación y oxidación

Dos etapas fundamentales del tratamiento de las aguas residuales son la coagulación y la oxidación-desinfección (Clesceri y col. 1992). La coagulación desestabiliza partículas coloidales (Cici y col. 1998), las cuales se aglomeran en pequeñas partículas hasta formar flóculos, capaces de adsorber materia orgánica disuelta, para posteriormente ser removidos por sedimentación y filtración (Bernhart y col. 1991). La desinfección destruye organismos patógenos y la oxidación degrada diversos contaminantes (Richardson y col. 2003))

3.1.1. Tipos de coagulantes y oxidantes

Los tipos de coagulantes son variados, entre los que se incluyen sulfato férrico $(Fe_2(SO_4)_3)$ (Ockerman y col. 1951), sulfato de aluminio $(Al_2(SO_4)_3)$ (Sinsabaugh y col. 1986) y el cloruro férrico (FeCl₃) (Pérez y col. 1981). Entre los oxidantes se encuentran el hipoclorito de sodio (NaClO) (White y col. 1998), dióxido de cloro (ClO₂) (Wood y col. 1958) y ozono (O₃) (Peña Castiñeira, 1986).

3.2. Ferrato de potasio.

Se busca un compuesto que cumpla con algunas propiedades como: eliminación de microorganismos, remover partículas suspendidas, metales pesados y degradar los contaminantes orgánicos e inorgánicos (Okuda y col., 2008). Existe una sal oxidante que cumple con algunas de estas propiedades llamada ferrato de potasio (K₂FeO₄) (Jiang y col. 2006). Esta sal, que es degradable en el ambiente, no produce residuos tóxicos después de su aplicación, (Sharma, 2002) y bajo condiciones de pH adecuadas posee un potencial redox de 2.2 V contra 2.0 V del ozono (el oxidante más fuerte utilizado) (Peña Castiñeira, 1986).

El K₂FeO₄, una vez reducido, forma iones férricos (Fe²⁺ o Fe³⁺) y/o hidróxidos férricos (Feⁿ⁺(OH)_n⁻) que pueden actuar como coagulantes (Sharma, 2002). Tales propiedades hacen al K₂FeO₄ una molécula con mucho potencial para aplicaciones sustentables en el tratamiento de agua, ya que combinaría los procesos de oxidación y coagulación en uno solo (Jiang y col. 2006).

3.2.1. Investigaciones previas del ferrato de potasio.

Diferentes autores han utilizado al K₂FeO₄ para analizar su poder oxidante en la degradación de diferentes compuestos (Jiang y Lloyd, 2002; Sharma y col., 2005). Trabajos previos se han enfocado en su uso para oxidar diferentes sustancias orgánicas como el alcohol (Norcross y col., 1997), compuestos carboxílicos (Bielski y col., 1994), sulfuros alifáticos (Bartzatt y Carr, 1986), compuestos con nitrosaminas (Read y col., 1998), orgánicos recalcitrantes (Gulyas, 1997), compuestos con hidracinas (Johnson y Hornstein, 1994), y contaminantes inorgánicos (ej., cianuros, amoniaco y sulfuro de hidrógeno) (Sharma y col., 1999); (Sharma y col., 2004).

Se han encontrado pocos estudios que evalúen el potencial de oxidación de contaminantes emergentes en muestras de agua residual reales. Se encontró en un

estudio que la aplicación de K₂FeO₄ removió 50% más color y 30% más bacterias que el sulfato de aluminio, con una reducción en la generación de lodos (Jiang y col. 2005).

3.3. Procesos de oxidación avanzada

Al igual que la tecnología con ferrato (VI), los procesos de oxidación avanzada (POA's) han sido estudiados a gran escala. En estos se genera un radical hidroxilo *in situ*, con un poder de oxidación de 2.8 V. Los métodos principales involucran O_3/H_2O_2 , agentes fenton (Fe²⁺/H₂O₂), sistemas fotofenton O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, y fotocatálisis (UV/TiO₂) (Ma y col. 2002). Los radicales hidroxilos son muy inestables y no son selectivos, por lo que en muestras de agua residual, podrán reaccionar con casi cualquier molécula orgánica. Por lo tanto, los radicales hidroxilos podrían no estar reaccionando con el contaminante analizado, lo que podría ser interpretado como un tratamiento poco efectivo (Jiang 2013).

El ferrato posee su mayor potencial redox de 2.2 V, bajo condiciones ácidas:

$$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \leftrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$$
 (Jiang y col. 2006).

En contraste con los POA's, el ozono y el ferrato (VI) son oxidantes más selectivos que reaccionan con moléculas orgánicas con gran cantidad de electrones, como compuestos aromáticos (Jiang 2013), esto puede dar lugar a una oxidación eficaz de los contaminantes emergentes. El K₂FeO₄ busca degradar a este tipo de contaminantes, a la vez que se busca combinar dos etapas del tratamiento secundario, como lo son la coagulación/floculación y la oxidación-desinfección, para reducir el tiempo de tratamiento sin sacrificar su eficacia. Para esto se empleó el compuesto K₂FeO₄, que posee propiedades coagulantes y oxidantes, generando residuos no activos que pueden ser descargados al ambiente receptor (Jiang y col. 2005).

3.4. Hipótesis

El uso del K₂FeO₄ permitirá degradar un compuesto tóxico, considerado contaminante emergente, de manera eficiente en muestras de agua residual domésticas, al mismo tiempo que mejorará la calidad del agua tratada para su posible reutilización o descarga segura.

IV. Experimental

4.1. Equipos

Los equipos utilizados se encuentran localizados en las instalaciones del Instituto Tecnológico de Tijuana, en los laboratorios de electroquímica, membranas y de aguas.

- Bomba peristáltica (Masterflex Pump and Easy-Load, Model 7518-10).
- Plancha de calentamiento con agitación magnética (Corning, Model PC-220).
- Termostato con recirculación de refrigerante (VWR Cole Palmer, 1160S).
- Espectrómetro UV-VIS (Cary 100 Conc. Varian, UV1002M 151).
- Medidor de turbidez. (Lutron, TU-2016).
- Medidor de pH, T y O₂. (Lutron, WA-2017SD).

4.2. Reactivos

Los reactivos fueron comprados en Sigma-Aldrich. Todos estos son grado reactivo analítico que cumplen las normas de la American Chemical Society (ACS) y sin purificación posterior.

- Ferrato de potasio (K₂FeO₄, 92%)
- Nitrobenceno (C₆H₅NO₂, 99%)
- Agua residual
- Agua desionizada
- Ácido clorhídrico (HCL, 56%)
- Hidróxido de sodio (NaOH, 50%)

4.3. Recolección de agua residual.

Se colectaron aproximadamente 15 litros de agua residual, en envases de 5 litros, del tanque de sedimentación de la planta de tratamiento de agua residual "EcoParque" perteneciente al Colegio de la Frontera Norte de la ciudad de Tijuana. Se tomó la precaución de siempre recolectar agua de la superficie del tanque para evitar la presencia de sólidos suspendidos, como se muestra en la Figura 1. Se guardó en un recipiente cerrado en un refrigerador. Por último, se etiquetó como agua residual.



Figura 1. Recolección de agua residual del tanque de sedimentación.

4.4. Ensamble del sistema de reacción con temperatura controlada y fotoasistido por radiación UV.

Se ensambló el sistema de temperatura controlada, el cual consistió en la conexión de un vaso enchaquetado de 300 mL. Este se colocó sobre una plancha de calentamiento con agitación magnética constante. Este sistema se utilizó para evaluar la degradación de NB con ferrato bajo diferentes condiciones de temperatura aplicada, como concentración de oxidante.

El sistema fotoquímico; consistió de un reactor con lámpara de UV de 230 mL y con una longitud de onda de 254 nm de flujo continuo, conectado a un vaso enchaquetado para controlar la temperatura a 25°C y una bomba peristáltica para recircular la solución en el reactor que permitía regular el caudal de la solución y, por ende, el tiempo de exposición UV dentro de la lámpara. Todos los experimentos se realizaron bajo temperatura controlada de 25 °C. La Figura 2 muestra una imagen del sistema ensamblado.



Figura 2. Sistema ensamblado para los experimentos de degradación de NB.

4.5. Preparación de soluciones

Se preparó 1.5 L de solución de NB a 250 mg/L, considerando el margen de pureza al preparar la solución matriz. Además, se prepararon las soluciones de 1 M de ácido clorhídrico y de 1 M de hidróxido de sodio. Se inspeccionó el K₂FeO₄ para utilizar porciones granulares deshidratadas y se pesó para la preparación de las soluciones. La Figura 3 muestra una porción del reactivo utilizado, donde se puede observar la ausencia de humedad y color rojizo característico.



Figura 3. Ferrato de potasio utilizado para tratamiento agua residual.

V. Resultados y discusión

Se realizó un diseño de experimento factorial completo de dos factores con tres niveles. Para el primer factor, se seleccionó la temperatura, considerándose tres niveles: 25, 60 y 70 °C. El segundo factor seleccionado fue la concentración de K₂FeO₄: 0.5, 1.0 y 1.5 mM. La Figura 4 muestra un esquema de superficie del diseño realizado.



Figura 4. Esquema de superficie del diseño.

Después de analizar la Figura 4, se decidió escoger la concentración de 1.5 mM de K_2FeO_4 y sus condiciones posteriores para el análisis fotoquímico, análisis de distintos pH con radiación fotoquímica y de radiación fotoquímica con distinto gasto volumétrico para analizar el tiempo de exposición. Se optó por esta concentración debido a su efectividad sobre la concentración usada de NB en el agua residual, maximizando los recursos.

Se decidió utilizar una concentración mayor a las de la superficie de diseño, de 2 mM de K₂FeO₄ para analizar el efecto de la variación del pH sobre la degradación de NB, con una temperatura de 70°C, debido a la diferencia mínima encontrada con respecto a 1.5 mM del oxidante, así maximizando la variación de efectividad y apreciando mejor los resultados

5.1. Efecto de la concentración del ferrato de potasio y de la temperatura sobre la oxidación de NB en agua residual.

La Figura 5 muestra una cinética típica de la degradación de NB, debido al efecto de la concentración de K_2FeO_4 a tres temperaturas diferentes (25, 60 y 70 °C). Para la temperatura ambiente, se puede observar que el sistema depende del incremento de la concentración de K_2FeO_4 . Sin embargo, no presentó un incremento proporcional con el incremento de las concentraciones evaluadas. Por ejemplo, 0.5 mM de K_2FeO_4 logró la menor degradación de NB con 16%, seguido de 1 mM con una remoción del 19% y 1.5 mM con un 25%. El triplicar la concentración de K_2FeO_4 aumentó un 9% más la remoción de NB; esto indica que el proceso de oxidación con K_2FeO_4 alcanza un máximo en 60 min de reacción, lo cual siguiere una tasa de descomposición de NB relativamente baja.



Figura 5. Remoción de NB bajo diferentes concentraciones. $[K_2FeO_4] = 0.5$, 1.0 y 1.5 mM, $[NB]_0 = 15$ mg/L.

Para el caso de la temperatura de 60 °C, se puede observar un incremento significativo en la degradación de NB mayor al 200% comparado con la temperatura de 25 °C. Por ejemplo, empleando 0.5 mM se obtuvo un 66%, seguido del 72% para 1.5 mM y el valor máximo de 82% obtenido con 1 mM. Esto sugiere que el sistema alcanzó una etapa de equilibrio, donde el incremento del agente oxidante ocasionó un decremento de la

generación de radicales libres, promovidos por la acción del calor suministrado al sistema. Adicionalmente, el agua residual es variada en su composición, y el potencial incremento de carga orgánica es viable, lo cual podría afectar el desempeño de la reacción.

Para el caso de la temperatura de 70 °C, se observó el mejor desempeño del sistema para la remoción de NB. Los valores obtenidos por concentración en orden de menor a mayor fueron 74%, 83% y 88%. El rango es de un 14%, lo cual indica un desempeño del agente oxidante afectado por factores adicionales a la concentración.

Por otra parte, el sistema mostró una indiscutible dependencia de la temperatura. La eficiencia del K₂FeO₄ aumentó significativamente conforme se aumentó la temperatura. Por ejemplo, cuando la temperatura se incrementó de 25 a 60 °C, se incrementó la degradación de NB un 47% (con un incremento de 35 °C), y de 60 a 70 °C, mejoró la degradación un 16% (con un incremento de 10 °C). Los resultados sugieren una no linealidad entre variables analizadas, esto se puede atribuir a otros mecanismos presentes que no favorecieron el proceso de oxidación por parte del K₂FeO₄, o a que se favorecieron otras reacciones secundarias que consumieron K₂FeO₄, como la oxidación de moléculas orgánicas presentes en el agua residual.

En la Figura 6 se muestra la gráfica 3D de la superficie respuesta para el diseño de experimentos. Se muestra el gráfico de colores, indicando el porciento de remoción (azulnula a rojo-mayor degradación). Donde la mejor remoción obtenida se dio en el área de la mayor concentración de oxidante (1.5 mM) al igual que la mayor temperatura (70 °C). Por el contrario, la menor degradación de NB se dio en las condiciones de menor temperatura (25 °C) y menor concentración (0.5 mM).

En la Figura 20 en anexos se muestra una gráfica de barras con los porcentajes de remoción de NB en las diferentes condiciones.

15





5.2. Parámetros de calidad del agua residual

Adicional al análisis de la temperatura y la concentración de K₂FeO₄, se evaluaron los parámetros de calidad de agua, antes y después del tratamiento, los cuales representan variables dependientes del sistema analizado. La Figura 7 muestra una gráfica de variación de la turbidez de las muestras. Las soluciones presentaron una turbidez inicial muy similar de entre 38 y 41 NTU. Posterior al tratamiento con K₂FeO₄, se muestra una menor turbidez. Esto sugiere la remoción de sólidos suspendidos por el tratamiento, obteniéndose las condiciones óptimas del sistema: temperatura en un intervalo de 60° C – 70° C, concentración de K₂FeO₄ en un intervalo de 1.0 - 1.5 mM.





En la Figura 8 se muestra la variación del oxígeno disuelto durante el tratamiento de agua residual con K₂FeO₄ a diferente temperatura. En la gráfica 8a se puede observar que el oxígeno disuelto en las soluciones fue bajo, probablemente debido a las bacterias que habitan naturalmente en el agua residual, así como a los contaminantes. Una vez realizado el proceso de oxidación (Figura 8b), existió un aumento significativo en casi todos los casos. Se puede explicar debido a la generación de oxígeno en reacciones paralelas en la degradación de NB y materia orgánica. Adicionalmente, el efecto de la agitación de las soluciones por parte del agitador magnético debe ser considerado. El resultado sugiere como condición óptima del sistema una concentración mayor a 1.0 mM de K₂FeO₄ independiente de la temperatura seleccionada.

17



Figura 8. Gráfico de variación de oxígeno disuelto, 8a antes y a 8b después del proceso de oxidación.

Por último, se analizó el pH de la solución. En la Figura 9 se muestra el comportamiento de la variable antes y después del tratamiento. Se puede observar en las muestras sin tratar un pH cercano al neutro (Figura 9a). Posterior al proceso de oxidación, se muestra que en todos los casos el pH aumentó (Figura 9b), alcalinizando el medio ligeramente. Esto es debido a la formación de iones hidroxilo (OH⁻) y la composición variada de las soluciones de agua residual. En la Tabla 2 se muestran los parámetros de calidad de agua medidos antes y después del tratamiento con K₂FeO₄.



Figura 9. Gráfico de variación de potencial de hidrógeno (pH), 9a antes y 9b después del proceso de oxidación.

Concentración de K₂FeO₄	т	Eficiencia en remoción de NB	Turbidez antes-después pH antes- (NTU) después		ites- ués	O₂ disuelto antes-después (ppm)		
0.5 mM	25 °C	16.5%	38	19	7.2	7.5	12	20
0.5 mM	60 °C	65.7%	40	12	7.2	7.4	11	22
0.5 mM	70 °C	74.2%	41	8	7.4	7.7	10	22
1.0 mM	25 °C	19.1%	40	18	7.1	7.6	10	22
1.0 mM	60 °C	81.3%	42	14	7.4	7.8	9	18
1.0 mM	70 °C	82.8%	40	7	7.3	7.7	11	23
1.5 mM	25 °C	24.6%	38	16	7.1	7.8	11	23
1.5 mM	60 °C	71.9%	40	11	7.0	7.5	10	21
1.5 mM	70 °C	88.2%	41	6	7.2	7.8	10	23

 Tabla 2: Parámetros de calidad a diferente temperatura y concentración.

En general, los resultados obtenidos de los parámetros de la calidad del agua corroboran las condiciones óptimas del sistema determinadas previamente. Una temperatura en un intervalo de 60 a 70 °C y una concentración de K₂FeO₄ en un intervalo de 1.0 a – 1.5 mM. A partir de esta información, se procedió la evaluación de factores adicionales, p.ej., pH del medio, radiación UV y gasto volumétrico.

5.3. Efecto del pH del agua residual sobre la oxidación de NB. En la Figura 10 se muestran los resultados del efecto del pH sobre la eficiencia de remoción de NB del K₂FeO₄, para comparar lo descrito por la literatura en cuanto a la efectividad del K₂FeO₄ en condiciones ácidas. (Jiang y col. 2006).



Figura 10. Degradación de NB bajo diferentes valores de pH. [K₂FeO₄] = 2.0 mM, [NB]₀ = 15 mg/L, T = 70 °C.

En estos experimentos, se utilizaron sólo las condiciones seleccionadas para la degradación de NB: 2 mM de K₂FeO₄ a 70 °C. La mejor condición para la degradación de NB fue pH neutro, con una remoción del 90%, seguido de las condiciones ácidas, con un 85% de remoción, y finalmente en condiciones alcalinas se obtuviera un 75% de remoción. Por la composición variante del agua residual, se puede suponer que un 5% de diferencia en la remoción no es significativa, por lo que no se pudo demostrar que en condiciones ácidas el K₂FeO₄ tuvo un mejor rendimiento comparado con la solución neutra. En condiciones alcalinas la diferencia fue mayor del 15%, por lo que se puede suponer que sí

existe una disminución en la eficacia, en condiciones alcalinas, de la oxidación del NB por el K₂FeO₄.

5.4. Efecto de la concentración de ferrato sobre la oxidación fotoquímica de NB en agua residual.

En la Figura 11 se muestran los resultados de la degradación fotoquímica de NB empleando concentraciones de 1 y 1.5 mM de K₂FeO₄. El flujo volumétrico se ajustó a 5 mL/min, con lo cual se obtuvo un tiempo de exposición de aproximadamente 46 min.



Figura 11. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de ferrato. [NB]₀ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 5 mL/min.

Se puede apreciar que hubo una remoción muy similar; con la concentración de 1 mM se degradó un 38%, y con 1.5 mM se logró una degradación del 40%. A pesar de haber incrementado la concentración de K₂FeO₄ aproximadamente un 50%, únicamente se mejoró el proceso en un 2%. Por lo que se decidió incrementar el gasto volumétrico en los siguientes experimentos, suponiendo que el tiempo de exposición de 46 minutos podría favorecer la descomposición del K₂FeO₄ en presencia de agua, con lo cual la concentración activa de K₂FeO₄ dentro del reactor se vería disminuida, dando como resultado una deficiente degradación del NB cuando el sistema es irradiado con radiación UV. Adicionalmente, la solución en su totalidad (400 mL) estaría con menor frecuencia dentro del reactor, cuyo volumen es de 230 mL.

En la Figura 12 se muestran los resultados de la degradación fotoquímica de NB empleando concentraciones de 1 y 1.5 mM de K₂FeO₄. El flujo volumétrico se ajustó a 7.5 mL/min, con lo cual se tuvo un tiempo de exposición de aproximadamente 30 min.



Figura 12. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K₂FeO₄. [NB]₀ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 7.5 mL/min.

En esta figura se puede apreciar que sí existió una mejora significativa en la degradación del NB, ya que a concentraciones de 1 mM y 1.5 mM se obtuvo una remoción de 40% y del 50%, respectivamente. Si se compara con los resultados obtenidos con un flujo volumétrico de 5 mL/min, las eficiencias pasaron de 38% a 40%, con una concentración de 1 mM; y de 40% a 50%, con la concentración de 1.5 mM. En ambos casos estos fueron muy inferiores cuando se comparan con las corridas donde se utilizó la temperatura de 60 °C y 70 °C a las mismas concentraciones de oxidante, ya que se obtuvieron porcentajes de remoción desde 81%.

En la Figura 13 se muestran los resultados de la degradación fotoquímica de NB empleando concentraciones de 1 mM, 1.5 mM y 2 mM de K₂FeO₄. El flujo volumétrico se ajustó a 10 mL/min, con lo cual se tuvo un tiempo de exposición de aproximadamente 23

min. En el caso de la concentración de 1 mM, removió un 48%, seguida del 78% para la de 1.5 mM, y por último, para la de 2 mM se removió un 50% de NB.



Figura 13. Degradación fotoquímica de NB bajo diferente concentración de K₂FeO₄. [NB]₀ = 15 mg/L, T = 25 °C, Gasto Volumétrico = 10 mL/min.

En este caso en particular, fue sorpresivo que la concentración de 2 mM presentará una remoción de NB menor que la correspondiente a 1.5 mM, al grado de ser muy similar al de 1 mM. Se podría tratar de explicar considerando que el K₂FeO₄ en exceso promueve reacciones secundarias adicionales. Además, se observó que aumentaba la turbidez de la solución, lo cual puede impedir que la reacción fotoquímica se realice de manera más eficiente, disminuyendo la potencia de la radiación UV incidente en el seno de la solución a tratar.

5.5. Efecto del pH del agua residual sobre la oxidación fotoquímica de NB.

De manera similar con los experimentos anteriores, se muestran los resultados del efecto del pH sobre la eficiencia de remoción de NB del K₂FeO₄ asistido por radiación UV en la Figura 14. Esto con la finalidad de comparar lo descrito por la literatura en cuanto a la efectividad del K₂FeO₄ en condiciones ácidas. (Jiang y col. 2006).



Figura 14. Degradación fotoquímica de NB bajo diferentes valores de pH. [K₂FeO₄] = 2.0 mM, [NB]₀ = 15 mg/L. Gasto Volumétrico = 10 mL/min. T = 25 °C.

En estos experimentos se utilizó la concentración de 2 mM y un flujo volumétrico de 10 ml/min, con un tiempo de exposición de 23 min. De acuerdo con los resultados, el menor porcentaje de remoción de NB se obtuvo con un valor de pH = 10, siendo de 41 %. Bajo condiciones de pH = 7 se determinó una degradación del 50% del NB añadido. Por último, con un medio ácido con pH = 4, se mostró el mejor porcentaje de degradación, con un 59% de remoción. La oxidación de NB varió significativamente dependiendo de la condición acida o alcalina, ya que se tuvo un incremento en remoción del 18% en medio ácido.

5.6. Efecto del gasto volumétrico sobre la oxidación fotoquímica de NB.

En la Figura 15 se muestran los resultados correspondientes al efecto del flujo volumétrico sobre la degradación fotoquímica de NB con K₂FeO₄ asistido por radiación UV. En estos experimentos se utilizó con una concentración de 1.5 mM, variando el gasto volumétrico de 5 mL/min, seguido de 7.5 mL/min y finalmente a 10 mL/min.



Figura 15. Degradación fotoquímica de NB bajo diferentes gastos volumétricos. $[K_2FeO_4] = 1.5 \text{ mM}, [NB]_0 = 15 \text{ mg/L}. T = 25 ^{\circ}C.$

Primero, se obtuvo una remoción de NB del 40 %, usando un flujo de 5 mL/min con un tiempo de exposición aproximado de 46 minutos. Un flujo mayor de 7.5 mL/min y tiempo de exposición de 30 min, se obtuvo una eficiencia del 50.2%, finalmente, a 10 mL/min, con aproximadamente 23 minutos de tiempo de exposición a los rayos UV, se alcanzó una remoción del 78%.

Aumentando el gasto volumétrico, se obtuvieron mejores resultados. Es importante mencionar que en este tipo de proceso fotoquímico, se espera que la energía de la radiación UV incremente la velocidad de oxidación por parte del K₂FeO₄, no obstante, no se debe perder de vista que el K₂FeO₄ es una especie inestable en medios ácidos y neutros, donde tiende a degradarse debido a reacciones con el medio acuoso.

Por lo tanto, desde el momento en que se añade al agua residual empieza a reaccionar con los componentes de la misma, de tal modo que a gasto volumétricos menores favorecen un mayor tiempo de exposición dentro del reactor. Sin embargo, un mayor tiempo de reacción del K₂FeO₄ con la solución que aún no se alimenta al reactor fotoquímico (el volumen del reactor fotoquímico es de 230 mL y el volumen total de solución a tratar es de 400 mL), reduciendo la concentración efectiva de K₂FeO₄ que está

25

entrando al reactor, lo cual finalmente se aprecia como un disminución en la degradación del NB.

En la Figura 21 en anexos se muestra una gráfica de barras con los porcentajes de remoción de NB en las diferentes condiciones.

5.7. Análisis de parámetros de calidad de agua con UV

Se analizaron los parámetros en el agua antes y después del tratamiento fotoquímico. En la Tabla 3 se muestran los valores de los parámetros medidos para establecer la eficiencia del tratamiento en función de la calidad del agua residual tratada.

Concentración de K ₂ FeO ₄	Flujo volumétrico (mL/min)	Eficiencia en remoción de NB	Turbidez antes- después (NTU)		pH antes- después		O₂ disuelto antes- después (ppm)	
1 mM	10	47.5%	38	20	7.2	8	12	15
1 mM	5	38%	41	22	7.4	8.4	10	17
1 mM	15	45.4%	40	19	7.1	8.1	10	18
1 mM	7.5	40.1%	40	20	7.3	8.3	11	14
1.5 mM	5	40%	40	20	7.2	8	11	17
1.5 mM	10	78.1%	38	13	7.1	8.3	11	16
1.5 mM	7.5	50.2%	40	12	7.0	8.1	10	17
2 mM	10	49.7%	41	14	7.2	8.1	10	13
2 mM (pH 10)	10	41.3%	43	17	10	11	12	15
2 mM (pH 4)	10	58.9%	42	15	4	5.2	8	11

Tabla 3. Análisis de parámetros de calidad de agua con radiación UV a 25°C.

En los análisis de calidad de agua, se puede apreciar que la turbidez disminuyó en menor medida comparada con los tratamientos térmicos, sumado a su baja remoción de NB, por lo que se puede suponer que el tratamiento en general es superior cuando se suministra calor y no radiación UV. Se observa que el pH incrementó ligeramente, lo que demuestra una formación de iones hidroxilo. Existe un aumento en el oxígeno disuelto, esto se puede deber a que durante la oxidación del agua residual puede desprender oxígeno molecular, $2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (Greenberg y col. 1992). La turbidez disminuyó en gran medida, debido probablemente al efecto coagulante del hidróxido férrico, ya que se produjo una pequeña capa de sólidos sedimentables en el fondo del recipiente.

5.8. Estimación del orden de reacción durante la remoción de

NB.

De acuerdo con la Figura 16, bajo las condiciones experimentales reportadas el orden de reacción para la remoción de NB es de 1, en los casos evaluados, con respecto a la concentración de NB, esto se estimó a partir de los valores de la R² de las rectas correspondientes a cada experimento de remoción de NB de temperatura a 70 °C a 0.5 mM, 1 mM, 1.5 mM y 2 mM.



Figura 16. Determinación de orden de reacción, de la oxidación de NB mediante $K_2 \text{FeO}_4$. [NB]_o = 15 ppm. En la Figura 17 se muestra la linealización de la Figura 16, donde se muestra en el eje X el logaritmo natural de la concentración en el tiempo dado entre la concentración inicial, en el eje Y se muestra el tiempo en minutos.



Figura 17. Determinación de orden de reacción, de la oxidación de NB con K_2 FeO₄ asistida con temperatura. [NB]_o = 15 ppm.

Se estimó el orden de la reacción en la degradación de NB por el K₂FeO₄, graficando el logaritmo natural sobre el eje Y de la gráfica, que es la concentración remanente de NB, contra el tiempo de reacción en el eje X. Los resultados se muestran en la Figura 18 y Figura 19.

Los experimentos con radiación UV siguen un mismo patrón en la velocidad de degradación del NB, como el observado cuando se aplicó temperatura, como se muestra en la Figura 18. En este caso, el ajuste lineal de los datos arroja valor promedio de R² de 0.98, demostrando que la degradación de NB sigue una reacción de primer orden, tanto en la reacción a diferentes temperaturas como con radiación UV.

En la Figura 19 se muestran los porcentajes de degradación de NB bajo radiación UV. Se puede observar que el mejor resultado se obtuvo cuando se agregó 1.5 mM de K₂FeO₄ y un flujo de 10 mL/min, logrando un 78% de remoción de NB. Seguido de una remoción del 59% con 2 mM con un flujo de 10 mL/min en condiciones ácidas. El flujo de 10 mL/min fue el que favoreció la degradación eficiente de NB. Bajo condiciones ácidas se obtuvieron mejores porcentajes de degradación que bajo condiciones alcalinas, con 58% contra 41%, lo cual es consistente con lo reportado por Jiang y col., 2006.



Figura 18. Ajuste lineal de la degradación química del NB bajo diferentes concentraciones de K_2 FeO₄. [NB]₀ = 15 mg/L. T = 70 °C.



Figura 19. Ajuste lineal de la degradación fotoquímica del NB bajo diferentes concentraciones de oxidante. Gasto Volumétrico = 5 mL/min. $[NB]_0$ = 15 mg/L. T = 25 °C.

VI. Conclusiones

- Se obtuvieron las mejores condiciones para el tratamiento con K₂FeO₄, con tratamientos térmicos a las concentraciones de 1.5 mM a 70 °C, obteniéndose no solo las mejores degradaciones de NB si no también las mejores remociones de turbidez.
- La degradación de NB depende directamente de los factores de temperatura y concentración de K₂FeO₄. El aumento de esto incrementa el porcentaje de remoción del contaminante.
- El aumento de temperatura (60 70 °C) con respecto a la temperatura ambiente, incrementa significativamente la degradación de NB, hasta un 70% de eficiencia en la remoción.
- El K₂FeO₄ no favorece una remoción significativa de contaminante a temperatura ambiente, bajo las condiciones estudiadas. Se observó que necesita de temperaturas más altas para generar procesos de oxidación-reducción o radiación UV para generar los radicales necesarios.
- La degradación del NB con K₂FeO₄ mostró una tendencia de reacción con una velocidad de primer orden.
- La acidez del medio no mejoró la eficiencia del K₂FeO₄ en los experimentos térmicos, pero sí cuando se expuso a radiación UV.
- El K₂FeO₄ tiene un gran poder coagulante, al remover casi el 80% de turbidez en casi todos los casos, sumado a una remoción significativa de NB en ciertas condiciones.
- El K₂FeO₄ sí podría ser utilizado para unificar los procesos de coagulación/floculación y la desinfección del agua bajo ciertas condiciones.

Recomendaciones

- Crear un convenio con el Colegio de la Frontera Norte para que la toma de muestras de la planta de tratamiento de aguas residuales de EcoParque sea un procedimiento más sencillo.
- Conseguir equipos de medición más actuales.
- Tener un encargado de laboratorio que vigile el inventario de los materiales del laboratorio
- Tener un registro del mantenimiento preventivo de los equipos en los laboratorios.

Trabajos futuros

- Analizar con más detalle el uso del K₂FeO₄ en tratamientos térmicos y determinar las condiciones óptimas para el mejor rendimiento.
- Realizar estudios de parámetros de la calidad de agua más específicos como la demanda bioquímica de oxígeno, carbón orgánico total, dureza, sólidos suspendidos, sólidos disueltos, minerales, entre otros.
- Analizar los sedimentos formados por el K₂FeO₄, para analizar su composición y moléculas formadas para comprender mejor los mecanismos de reacción que sigue el K₂FeO₄.
- Se deberá analizar su posible uso con distintos métodos de generación de radicales hidroxilos como el peróxido de hidrogeno, ozono, persulfato, y otros métodos de radiación UV para encontrar un mejor resultado, ya que el uso de lámparas de UV en esta investigación no resultó en avances significativos.

VII. Referencias

- Bartzatt, R.; Carr, J. The kinetics of oxidation of simple aliphatic sulfur compounds by potassium ferrate. *Transition Met. Chem.* **1986**, *11*, 116–117.
- Bernhart, H.; Clasen, J. Flocculation of micro-organisms. J. Water SRT- Aqua. 1991, 40, 76–87.
- Bielski, B.H.J.; Sharma, V.K.; Czapski, G. Reactivity of ferrate (V) with carboxylic acids: a pre-mix pulse radiolysis study. *Radiat. Phys. Chem.* **1994**, *44*, 479–484.
- Boorman, GA; Dellarco, V; Dunnick, JK; Chapin, RE; Hunter, S; Hauchman, F; Gardner, H; Cox, M; Sills, RC. Drinking water disinfection byproducts - review and approach to toxicity evaluation; environmental health perspectives, in Reviews. *Environ. Health.* 1999, 107, 207–217.
- Cici, M; Cuci, Y. Production of some coagulant materials from galvanizing workshop waste. *WasteManage*. **1999**, *17*, 407–410.
- Fedje, K.K.; Yillin, L.; Strömvall, A.M. Remediation of metal polluted hotspot areas through enhanced soil washing – evaluation of leaching methods. *J. Environ. Manage*. 2013, 128, 489–496.
- Greenberg, A.E; Eaton, A.D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; United Book Press: Baltimore, 1992.
- Gulyas, H. Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters. *Water Sci. Technol.* **1997**, *36*, 9–16.
- Hoppe, M.L.; Schlemper, E.O. Structure of Dipotassium Ferrate (VI). Acta Cryst.
 2013, B38, 2237-2239.
- Jiang, J.Q.; Lloyd, B. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Res.* 2002, 36, 1397–1408.
- Jiang, J.Q.; Lloyd, B.; Grigore, L. Preparation and evaluation of potassium ferrate as an oxidant and coagulant for potable water treatment. *Environ. Eng. Sci.* 2001, 18, 323–331.

- Jiang, J.Q.; Wang, S.; Panagoulopoulos, A. The exploration of potassium ferrate (VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment. *Chemosphere*. 2006, 63, 212–219.
- Jiang, J.Q.; Wang, S.; Panagoulopoulos, A.; Bauer, M.; Pearce, M. The application of potassium ferrate for sewage treatment. *J. Environ. Manage.* **2006**, *79*, 215–220.
- Jiang; J.Q. Advances in the development and application of ferrate (VI) for water and wastewater treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, *89*, 165-177.
- Johnson, M.D.; Hornstein, B.J. Kinetic and mechanism of the ferrate oxidation of hydrazine and mono-methyhydrazine. *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, *225*, 145–150.
- Ma, J.; Liu, W. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate (VI) preoxidation for algae removal by coagulation. *Water Res.* **2002**, *36*, 871–878.
- Murmann, R.K.; Robinson, P.R. Experiments utilizing FeO₄²⁻ for purifying water.
 Wat. Res. 1974, 8, 543–547.
- Norcross, B.E.; Lewis, W.C.; Gai, H.; Noureldin, N.A.; Lee, D.G. The oxidation of secondary alcohols by potassium tetraoxoferrate (VI). *Can. J. Chem.* 1994, 75, 129– 139.
- Ockerman, L.T.; Schreyer, J.M. Preparation of sodium ferrate (VI). J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 5479.
- Okuda, T.; Kobayashi, Y.; Nagao, R.; Yamashita, N.; Tanaka, H. Removal efficiency of 66 pharmaceuticals during wastewater treatment process in Japan. *Water Sci. Technol.* 2008, 57, 65–71.
- Peña-Castiñeira, F.J. Control sanitario del agua potable. Offarm. 1986, 9, 41-49.
- Pérez, S.; Losada, J.; Hernández, P. Ferrate (VI)—oxidimetry standardization of reagent with standard iron (II)—Titration of aniline. *Anal. Quim. B: Inorg. Anal.* 1985, *81*, 93–99.
- Read, J.F.; Boucher, K.D.; Mehlman, S.A.; Watson, K.J. The kinetics and mechanism of the oxidation of 1,4- thioxane by potassium ferrate. *Inorg. Chim. Acta.* 1998, 267, 159–163.

- Richardson, S.D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends Analyt. Chem.* **2003**, *22*, 666–684.
- Sharma, V.K.; Kazama, F.; Jiangyong, H.; Ray, A.K. Ferrates [iron (VI) and iron (V)]: environmentally friendly oxidants and disinfectants. *J. Water Health.* 2005, *3*, 45– 58.
- Sinsabaugh, R.L.; Hoehn, R.C.; Knocke, W.R.; Linkins, A.E. Removal of dissolved organic-carbon by coagulation with iron sulphate. *J. Am. Water Works Assoc.* 1986, 78, 74–82.
- Voglar, D.; Lestan, D. Pilot-scale washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and process water recycling. *Chemosphere*. **2013**, *91*, 76–82.
- White, D.A.; Franklin, G.S. A preliminary investigation into the use of sodium ferrate in water treatment. *Environ. Technol.* **1998**, *19*, 1157–1160.
- Wood, R.H. The heat, free energy and entropy of the ferrate (VI) ion. J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 2038–2041.



Anexos





Figura 21. Porcentajes de degradación fotoquímica de NB bajo diferentes concentraciones y gastos volumétricos. [NB]₀ = 15 mg/L. T = 25 °C.