



PONTIFICIA **UNIVERSIDAD CATÓLICA** DEL PERÚ

Esta obra ha sido publicada bajo la licencia Creative Commons  
Reconocimiento-No comercial-Compartir bajo la misma licencia 2.5 Perú.

Para ver una copia de dicha licencia, visite  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/pe/>



**Pontificia Universidad Católica del Perú**  
**Escuela de Graduados**



***DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE  
DETERGENTES EN EFLUENTES  
DOMÉSTICOS***

**Para optar el Grado de  
Magíster en Química**

**Presentado por  
Lizardo Visitación Figueroa**

**Lima - Perú  
2004**



A mis queridos padres  
Alejandro y Adela  
y a mi hermano Alex

## AGRADECIMIENTOS

La realización de esta investigación ha sido posible gracias a la colaboración de muchas personas, e instituciones a quienes quisiera mencionar.

En primer lugar quiero agradecer a mis padres por su apoyo incondicional que me brindan, en todo momento.

A mi asesora Dra. Nadia Gamboa por haberme apoyado moral e intelectualmente en la ejecución de esta tesis.

A todos los profesores de la Maestría en Química, por su esfuerzo y dedicación en la enseñanza de los cursos, en especial a la Prof. Carla Galli, por su apoyo incondicional.

Agradecer en forma muy especial a la Dirección Académica de Investigación por apoyarme con los recursos económicos para la realización de este trabajo.

Agradecer al Instituto de Corrosión por brindarme el apoyo en los análisis de cromatografía iónica, en especial al Dr Santiago Flores y al Bach. Oscar Chumpitaz.

A la Universidad Nacional Agraria, Dpto de Química, por el apoyo en los bioensayos para determinación de la toxicidad aguda, en especial al Ing. Juan Carlos Palma y la Mag. Delia Infantas.

A la Srta. Quím. Milka Cahahuanca por los análisis de espectroscopía de UV - Visible, realizados en el Laboratorio de Instrumentación de la Sección de Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

Finalmente quiero agradecer a todos mis compañeros y amigos con los cuales compartí gratos momentos en la Universidad y a los que siempre recordaré.

## ÍNDICE

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes	1
1.1.1. Detergentes	3
1.1.2. Clasificación	3
1.1.3. Composición de los detergentes en el Perú	5
1.1.4. Aspectos ambientales	5
1.1.5. Sistemas de tratamiento de aguas residuales	11
1.1.6. Procesos de oxidación avanzada	13
1.1.7. Reactores	21
1.1.8. Fuentes de radiación	23
1.2. Objetivos	25
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	26
2.1. Materiales y reactivos	26
2.2. Construcción del sistema de tratamiento	27
2.2.1. Elaboración del fotocatalizador	27
2.2.2. Reactor de lecho fluidizado	28
2.2.3. Sistema de circulación	29
2.3. Contenido de LAS en el efluente de la PTAR de Carapongo	30
2.4. Pruebas de degradación	30
2.4.1. Agente tensoactivo	31
2.4.2. Presencia de peróxido de hidrógeno	31
2.4.3. Influencia de aniones y cationes	31
2.4.4. Muestra real	31
2.5. Parámetros de evaluación de la degradación	32
2.5.1. DQO	32
2.5.2. pH	32
2.5.3. Concentración de CO <sub>2</sub>	32

2.5.4. Concentración de $\text{SO}_4^{2-}$	32
2.6. Sub productos	32
2.7. Bioensayos de toxicidad	33
3. RESULTADOS	34
3.1. Difractograma del fotocatalizador	34
3.2. Fotoreactor de lecho fluidizado	35
3.3. Sistema fotocatalítico	36
3.4. Contenido de LAS en el efluente de la PTAR de Carapongo	37
3.5. Pruebas de degradación	39
3.5.1. Agente tensoactivo	39
3.5.2. Presencia de peróxido de hidrógeno	40
3.5.3. Influencia de aniones y cationes	41
3.5.4. Muestra real	47
3.6. Parámetros de evaluación de la degradación	49
3.6.1. DQO	49
3.6.2. pH	50
3.6.3. Concentración de $\text{CO}_2$	51
3.6.4. Concentración de $\text{SO}_4^{2-}$	52
3.7. Subproductos	58
3.6. Bioensayos de toxicidad	60
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	63
4.1. Construcción del sistema de tratamiento	63
4.2. Contenido de LAS en el efluente de la PTAR de Carapongo	63
4.3. Pruebas de degradación	63
4.3.1. Agente tensoactivo	64
4.3.2. Presencia de peróxido de hidrógeno	64
4.3.3. Influencia de aniones y cationes	64
4.3.4. Muestra real	65
4.4. Parámetros de evaluación de la degradación	65
4.4.1. DQO	65

4.4.2. pH	66
4.4.3. Concentración de CO <sub>2</sub>	66
4.4.4. Concentración de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	66
4.5. Subproductos	67
4.5. Bioensayos de toxicidad	67
5. CONCLUSIONES	68
6. RECOMENDACIONES	70
7. BIBLIOGRAFÍA	71
ANEXOS	74

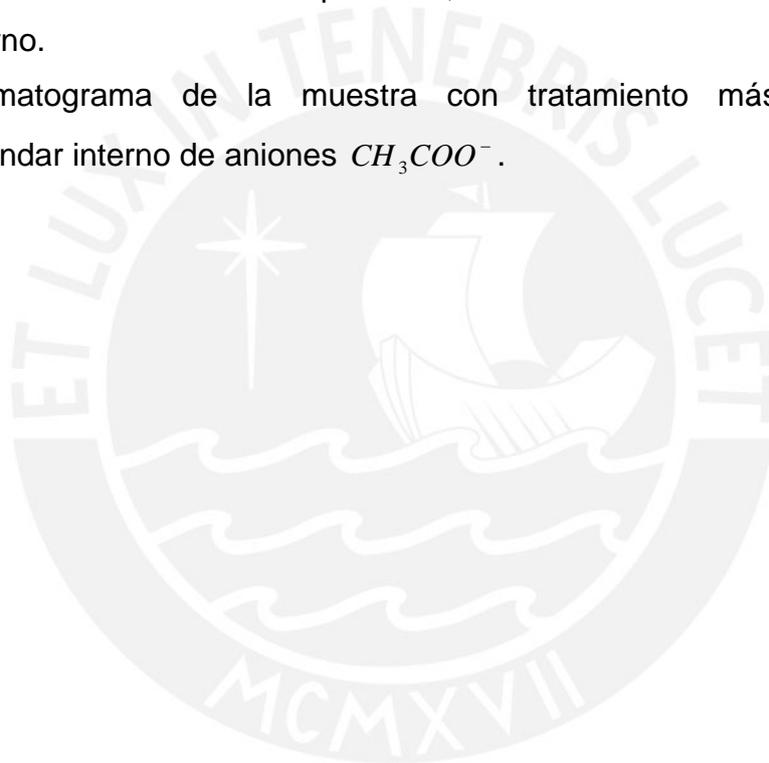


## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Variación del BFC con respecto a la longitud de la cadena carbonada en moléculas de LAS.	8
2.	Distribución de las moléculas de LAS en los tejidos de <i>Oncorhynchus mykiss</i> en relación con la concentración presente en el agua.	9
3.	Procesos de oxidación y reducción en una laguna del tipo facultativa.	12
4.	Degradación fotocatalítica de un contaminante orgánico.	15
5.	Formación de superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ )	16
6.	Bandas de conducción y de valencia de algunos pares redox.	17
7.	Estructura cristalina del $TiO_2$ variedad anatasa.	18
8.	Estructura cristalina del $TiO_2$ variedad rutilo.	19
9.	Superficie del catalizador $TiO_2$ , y esquema simplificado de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa de agua.	20
10.	Reactor disperso de tratamiento.	22
11.	Reactor de lecho fijo.	23
12.	Espectro solar.	24
13.	Reactor de lecho fluidizado.	29
14.	Par iónico azul de metileno - $C_{12}$ LAS	30
15.	<i>Daphnia magna</i>	33
16.	Difractograma del fotocatalizador.	34
17.	Reactor de lecho fluidizado.	35
18.	Sistema fotocatalítico	36
19.	Curva de calibración de estándares de LAS	37
20.	Canal de salida de la PTAR de Carapongo	38

21.	Salida al río Rímac de los residuos líquidos de la PTAR de Carapongo	38
22.	Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno - C <sub>12</sub> LAS, durante la degradación con el sistema TiO <sub>2</sub> /UV.	39
23.	Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno - C <sub>12</sub> LAS, con el sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV.	40
24.	Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno - C <sub>12</sub> LAS, con el sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV en presencia de iones SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .	41
25.	Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno - C <sub>12</sub> LAS, con el sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV en presencia de iones Cl <sup>-</sup> .	42
26.	Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno - C <sub>12</sub> LAS, con el sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV en presencia de iones NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .	43
27.	Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno - C <sub>12</sub> LAS, con el sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV en presencia de iones CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> .	44
28.	Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno - C <sub>12</sub> LAS, con el sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV en presencia de Fe <sup>3+</sup> .	45
29.	Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno - C <sub>12</sub> LAS, con el sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV en presencia de una mezcla de cationes y aniones. Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Fe <sup>3+</sup>	46
30.	Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno - mezcla de LAS de un detergente doméstico, con el sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV.	47
31.	Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno - mezcla de LAS de un detergente tipo industrial, con el sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV.	48
32.	Variación de la concentración de CO <sub>2</sub> disuelto durante el	51

	tratamiento de degradación de LAS.	
33.	Cromatograma de estándares externos de aniones $F^-$ , $NO_2^-$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ y $SO_4^{2-}$ .	52
34.	Cromatograma del blanco sin tratamiento.	53
35.	Cromatograma de la muestra sin tratamiento.	54
36.	Cromatograma del blanco con tratamiento.	55
37.	Cromatograma de la muestra con tratamiento.	56
38.	Cromatograma de la muestra con tratamiento para evaluar cualitativamente un subproducto, utilizando estándar interno.	58
39.	Cromatograma de la muestra con tratamiento más estándar interno de aniones $CH_3COO^-$ .	59



## ÍNDICE DE TABLAS

tabla		página
1.	Disponibilidad de agua dulce en el mundo, 1995 y 2025	1
2.	Límites de sustancias o parámetros potencialmente perjudiciales (valores en mg/L; aplicables en los usos I, II, III, IV, V)	2
3.	Clasificación de los detergentes	4
4.	Composición de los detergentes comerciales en el Perú	5
5.	Biodegradación del ácido dodecibencensulfónico	6
6.	Constante de distribución octanol - agua de los componentes de LAS	8
7.	Concentración letal (LC <sub>50</sub> ) media de LAS sobre especies dulceacuícolas	9
8.	Consumo mundial de LAS	11
9.	Consumo nacional de detergentes	11
10.	Aguas residuales de Lima 1996 – 2000	13
11.	Actividad fotocatalítica de TiO <sub>2</sub> en diferentes solventes	18
12.	Contenido de LAS en el efluente de la PTAR de Carapongo	37
13.	Degradación de C <sub>12</sub> LAS con el sistema TiO <sub>2</sub> /UV	39
14.	Degradación de C <sub>12</sub> LAS con el sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV.	40
15.	Degradación de C <sub>12</sub> LAS con el sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV, en	41

	presencia de $SO_4^{2-}$	
16.	Degradación de $C_{12}$ LAS con el sistema $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de $Cl^-$	42
17.	Degradación de $C_{12}$ LAS con el sistema $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de $NO_3^-$	43
18.	Degradación de $C_{12}$ LAS con el sistema $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de $CO_3^{2-}$	44
19.	Degradación de $C_{12}$ LAS con el sistema $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de iones $Fe^{3+}$	45
20.	Degradación de $C_{12}$ LAS con el sistema $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de una mezcla de cationes y aniones $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ , $Fe^{3+}$	46
21.	Degradación de la mezcla de LAS de una muestra de detergente doméstico, con el sistema $H_2O_2/TiO_2/UV$	47
22.	Degradación de la mezcla de LAS de una muestra de detergente tipo industrial, con el sistema $H_2O_2/TiO_2/UV$	48
23.	Disminución del valor del DQO después del tratamiento con el sistema $H_2O_2/TiO_2/UV$	49
24.	Variación del pH antes y después del tratamiento con el sistema $H_2O_2/TiO_2/UV$	50
25.	Variación del concentración de $CO_2$ disuelto durante el tratamiento de degradación del LAS	51
26.	Concentración de aniones en la muestra de estándares externos	52

27.	Concentración de $SO_4^{2-}$ en el blanco sin tratamiento	53
28.	Concentración de $SO_4^{2-}$ en muestra sin tratamiento	54
29.	Concentración de $SO_4^{2-}$ en el blanco con tratamiento	55
30.	Concentración de $SO_4^{2-}$ en la muestra con tratamiento	56
31.	Incremento de concentración de $SO_4^{2-}$ debido a la degradación de LAS con el sistema $H_2O_2/TiO_2/UV$	57
32.	Toxicidad aguda ( $LC_{50}$ 24 h) de los efluentes de LAS antes y después de tratamiento sobre <i>Daphnia magna</i>	62



## ABREVIATURAS

<b>ABS</b>	cadena ramificada de arilbencensulfonato de sodio
<b>BFC</b>	factor de bioconcentración
<b>C12 LAS</b>	dodecilbencensulfonato de sodio
<b>C12-2-LAS</b>	isómero del dodecilbencensulfonato de sodio en posición 2
<b>DQO</b>	demanda química de oxígeno
<b>EC</b>	concentración efectiva
<b>EPA</b>	U.S. Environmental Protection Agency
<b>eV</b>	electrón voltio
<b>FAS</b>	sulfato ferroso amoniacal
<b>INGEMMET</b>	Instituto Geológico, Minero y Metalúrgico del Perú
<b>K<sub>d</sub></b>	constante de distribución
<b>K<sub>ow</sub></b>	constante de partición octanol - agua
<b>LAS</b>	alquilbencen sulfonato de sodio lineal
<b>LC<sub>50</sub></b>	concentración letal media
<b>OD</b>	oxígeno disuelto
<b>RT</b>	tiempo de retención
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>C</b>	Concentración
<b>ton</b>	tonelada métrica
<b>SEDAPAL</b>	Servicio de Agua Potable y Alcantarillado de Lima
<b>n.d.</b>	no determinado
<b>PTAR</b>	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
<b>h</b>	Horas
<b>min</b>	Minutos

## RESUMEN

El elevado volumen de uso a nivel nacional e internacional, la baja degradabilidad, la potencial bioconcentración y la toxicidad de los detergentes han motivado la búsqueda de técnicas de tratamientos oxidativos avanzados que permitan mineralizar las moléculas del agente tensoactivo de los detergentes a sustancias menos contaminantes.

El dodecibencensulfonato de sodio es una molécula del tipo lineal alquilbencensulfonato (LAS), es uno de los principales agentes tensoactivos de los detergentes comerciales usados actualmente, ello motivó que los ensayos de degradación en este trabajo se realizaron sobre esta molécula. Además se utilizaron muestras reales de efluentes de lavandería doméstica y de lavandería tipo industrial.

El sistema utilizado para lograr la degradación de LAS es el  $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en un reactor de lecho fluidizado. La caracterización del catalizador se realizó mediante difracción de rayos X que confirma la presencia del  $TiO_2$  variedad anatasa en el sistema.

Los parámetros utilizados para comprobar el avance de la degradación fueron la disminución del color formado por el par iónico azul de metileno – LAS, el valor del DQO, la concentración del  $CO_2$  disuelto, la concentración de iones sulfatos y la disminución de la toxicidad aguda del efluente mediante bioensayos.

Los resultados obtenidos muestran que la degradación de la molécula de LAS en las muestras preparadas y en las muestras reales, es realizada en forma satisfactoria, observándose una disminución en la toxicidad de las muestras.

Se concluye que el método de tratamiento fotocatalítico  $H_2O_2/TiO_2/UV$  es adecuado para la mineralización del agente tensoactivo en muestras de detergentes.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Antecedentes

La contaminación del agua dulce es una de las principales preocupaciones de la sociedad. Es un recurso limitado, apenas el 0.01% del agua dulce del mundo proviene de los ríos, lagos y humedales; por distribución geográfica sólo 1% del agua sobre la superficie del planeta es de fácil acceso y es apta para el consumo humano (1).

La contaminación del agua dulce será uno de los factores limitantes en el crecimiento económico en el siglo XXI; muchos de los conflictos entre pueblos tendrán su origen en la disponibilidad de cantidad suficiente de agua dulce de buena calidad.

*Tabla 1. Disponibilidad de agua dulce en el mundo, 1995 y 2025*

Estado	Suministro (m <sup>3</sup> /persona)	1995		2025	
		Población (millones)	Porcentaje del total	Población (millones)	Porcentaje del total
Escasez	< 500	1077	19	1783	25
	500 – 1000	587	10	624	9
Tensión	1000 – 1700	669	12	1077	15
Suficiencia	> 1700	3091	55	3494	48
No asignada		241	4	296	4
Total		5665	100	7274	100

Se observa en la tabla 1 que en 1995 más del 40% de la población mundial vive con problemas de tensión hídrica y que en el 2025 este número será mayor al 50% (1).

Lima es la segunda ciudad en el mundo, después de El Cairo, con mayor población que se encuentra ubicada sobre un desierto, lo que hace más importante la conservación y buen manejo del agua dulce. Las sustancias contaminantes ingresan a los cuerpos de agua en forma continua. Muchas de estas sustancias que en la actualidad no son consideradas tóxicas, están siendo vertidas en los ríos, lagos, aguas subterráneas, casi sin ningún control.

En los últimos años, se está poniendo en consideración la reevaluación de muchas sustancias, entre ellas los detergentes, cuyo alto volumen de uso hace que se les considere como muy tóxicos. Algunas instituciones como la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) están evaluando, mediante el uso de bioindicadores, los efectos a nivel de disruptores endocrinos que pueden ocasionar problemas ambientales en organismos a través de la cadena trófica, tales, como feminización de algunas especies, problemas reproductivos, incremento de casos de cáncer, entre otros (2).

Aplicando el principio precautorio y de prevención (3), se incluye a los detergentes como uno de los principales problemas ambientales que se originan en los efluentes domésticos. Hasta el momento, sólo se ha reglamentado en la normativa peruana como un parámetro potencialmente perjudicial en aguas (anexo), tal como se muestra en la Tabla 2 (4), quedando pendiente una reglamentación en aguas residuales o efluentes.

*Tabla 2. Límites de sustancias o parámetros potencialmente perjudiciales (valores en mg/L; aplicables en los usos I, II, III, IV, V)*

Parámetros	I y II	III	IV
M.E.H. <sup>(1)</sup>	1.5	0.5	0.2
S.A.A.M. <sup>(2)</sup>	0.5	1.0	0.5

C.A.E. <sup>(3)</sup>	1.5	5.0	5.0
C.C.E. <sup>(4)</sup>	0.3	1.0	1.0

<sup>(1)</sup> Material Extractable en Hexano (Grasa principalmente)

<sup>(2)</sup> Sustancias activas de azul de Metileno (Detergentes principalmente)

<sup>(3)</sup> Extracto de columna de carbón activado por alcohol (método de flujo lento)

<sup>(4)</sup> Extracto de columna de carbón activado de cloroformo (método de flujo lento)

### 1.1.1. Detergentes

Los detergentes sintéticos tienen propiedades limpiadoras y no forman fácilmente sales insolubles con metales, tales como el calcio y magnesio. Las características surfactantes de los detergentes se deben principalmente a su estructura anfifílica. Esto significa que tienen una cabeza polar o un grupo iónico, por lo general grupos sulfonatos, con muy buena afinidad por el agua, y tienen otra parte formada por una cadena hidrocarbonada insoluble en agua (no polar).

Los alquilbencensulfonatos lineales (LAS) son los más importantes tensoactivos o surfactantes sintéticos empleados en los detergentes domésticos. La producción mundial es de aproximadamente 4 millones de toneladas por año (5).

LAS es una mezcla de compuestos lineales que tienen cadenas de 10 a 14 átomos de carbono y sus respectivos isómeros en las diferentes posiciones. En promedio, una muestra comercial de detergente contiene moléculas de LAS en aproximadamente las siguientes proporciones: C<sub>10</sub> 3.9%, C<sub>11</sub> 37.4%, C<sub>12</sub> 35.7%, C<sub>13</sub> 23.1% y C<sub>14</sub> 0.2%.

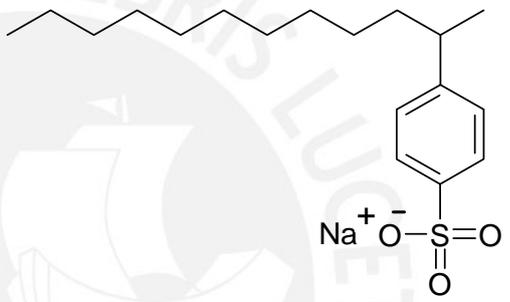
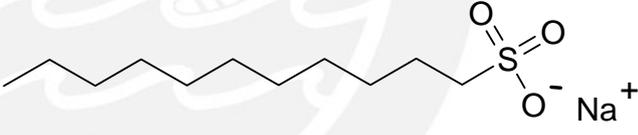
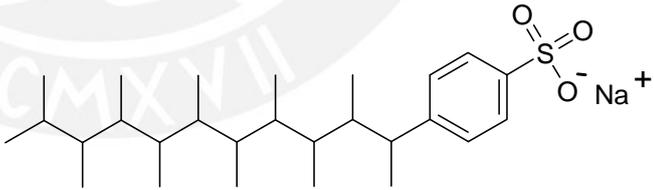
El C<sub>12</sub> LAS, es uno de los componentes representativos en las formulaciones de los detergentes domésticos y presenta propiedades físicas, químicas y toxicológicas intermedias entre los

componentes de LAS de cadena corta C<sub>10</sub> , C<sub>11</sub> y los de cadenas largas C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub> (6, 7).

### 1.1.2. Clasificación

Los detergentes utilizados en los diferentes procedimientos de lavado, de acuerdo a su estructura y capacidad de biodegradación se clasifican en (8):

Tabla 3. Clasificación de los detergentes.

Nombre	Estructura
LAS	
Lauril sulfato de sodio	
ABS	

Los alquilbencensulfonatos lineales de sodio fueron introducidos a partir del año 1965 como alternativa biodegradable del ABS, dado que al presentar una cadena carbonada con carbonos secundarios, son más susceptibles a biodegradarse (9).

Los detergentes con base laurilsulfato de sodio son biodegradables pero de poco uso en los detergentes domésticos.

Los ABS de cadena ramificada de alquilbencensulfonato de sodio no pueden ser biodegradados por presentar átomos de carbono terciarios en su estructura. Fueron prohibidos a partir de la década del 60 al observar su presencia en los canales de agua donde terminaban los efluentes domésticos (10).

### 1.1.3. Composición de los detergentes en el Perú

El principal componente en la mezcla que conforma un detergente es el agente tensoactivo o también llamado surfactante, así como algunos aditivos. Entre los agentes tensoactivos utilizados, el C<sub>12</sub> LAS es el más común para la remoción de la grasa proveniente de la suciedad de la ropa. Los aditivos añadidos al detergente favorecen la remoción de las grasas y suciedad así como también mejoran la calidad del blanco obtenido después del lavado. En base a los ingredientes declarados en la envoltura de los productos comerciales, se obtiene la tabla 4.

*Tabla 4. Composición de los detergentes comerciales en el Perú.*

	Surfactante LAS	Cosurfactante	$Na_2CO_3$	$Na_2SO_4$	Blanqueador óptico
Ña pancha®	X	X	X		X
Sapolio lavavajillas®	X		X		X
Ariel®	X	X		X	X
Ace®	X	X			X
Opal®	X	X	X	X	X
Bold-3®	X				X
Magia Blanca®	X	X		X	X
Ariel con blanqueador®	X	X		X	X
Blanca Nieve®	X		X	X	X

### 1.1.4. Aspectos ambientales

- Biodegradación

Las mezclas de LAS pueden ser degradados al 50% en condiciones aeróbicas, como es el caso de las aguas de río, en aproximadamente 2 días. En este caso se considera que la fracción a degradar preferentemente son las de cadenas cortas  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ; las de cadena más larga se degradan en un tiempo mayor. En el caso de ambientes anóxicos ( $<0.1$  mg/L de OD) que puede ocurrir en tratamientos con digestores de lodos activados, aguas subterráneas contaminadas con aguas residuales y en sedimentos de los ríos o lagos (zonas profundas llamadas subóxicas) no se produce biodegradación aparente en un periodo de 2 días (9).

Cuando se encuentra en ambientes con bajo contenido de OD (1 mg/L) sólo se produce una biodegradación parcial y selectiva del LAS (sólo los componentes de cadena carbonada menor a 12). Es importante conocer que los componentes del LAS de cadena larga se encuentran principalmente distribuidos en el sedimento por tener mayor afinidad a éste.

Para el caso específico de LAS de 12 átomos de cadena carbonada ( $C_{12}$  LAS), el proceso de biodegradación a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en la interfase sedimento agua, para una concentración inicial de 0.1 mg/L es:

*Tabla 5. Biodegradación del ácido dodecilbencensulfónico*

Condiciones Ambientales	Mineralización a $\text{CO}_2$	
	%	Tiempo
Aeróbicas	14 41 7.5	después de 5 días después de 42 días de la concentración inicial permanece luego de 42 días
Anaeróbicas	26 52 20	después de 5 días después de 42 días de la concentración inicial permanece luego de 42 días

Al comparar las referencias anteriores se observa que la biodegradación de C<sub>12</sub> LAS es más eficiente en condiciones aeróbicas, quedando sólo 7.5% remanente luego de 42 días.

Las bajas temperaturas influyen en el proceso de biodegradación inhibiendo a las bacterias que actúan en el proceso (11).

LAS tiene una solubilidad en agua de 0.2 a 160 mg/L y un coeficiente de distribución K<sub>d</sub> (sedimento-agua) de 1000 a 6000 L/kg. (Esto significa que existe de 1000 a 6000 veces más en el sedimento que en el agua) El valor de K<sub>d</sub> varía en forma inversa a la hidrofobicidad de las moléculas de LAS, siendo las de C<sub>14</sub> las de mayor afinidad al sedimento (12).

En el monitoreo de LAS en un ambiente litoral se encontró que la concentración en la superficie (3 - 5 mm de profundidad) es 2 a 3 veces mayor que a 50 cm de profundidad (6).

- **Bioconcentración**

En algunos estudios realizados sobre la exposición de dos especies de peces, como *Oncorhynchus mykiss* “trucha arco iris” y el *Pimephales promeleas* “fathead minnow”, a concentraciones cercanas a 1 mg/L de la mezcla de C<sub>10</sub> a C<sub>13</sub> de LAS, se encontró que la concentración de estos componentes en el hígado y en los órganos internos se incrementó rápidamente. En los tejidos externos (músculo y agallas) sólo producen un ligero incremento que está principalmente regulado por la perfusión (5). Los componentes más hidrofóbicos, los de mayor longitud de la cadena carbonada del LAS, presentan mayor facilidad de bioconcentración. En el caso de *Oncorhynchus mykiss*, los componentes del LAS alcanzan valores de BFC entre 1.4 y 372 Lkg<sup>-1</sup>. Esto indica que para el caso del C<sub>12</sub> LAS (BFC = 153 L.kg<sup>-1</sup>) existe 153 veces la concentración de LAS en el tejido del pez comparado con la concentración en agua. En el caso del

*Pimephales promeleas*, los componentes del LAS alcanzan valores de BFC entre 6.0 y 990 Lkg<sup>-1</sup> (5). En la Figura 1 es fácil observar que los valores de BFC se incrementan con la longitud de la cadena, es decir con la hidrofobicidad.

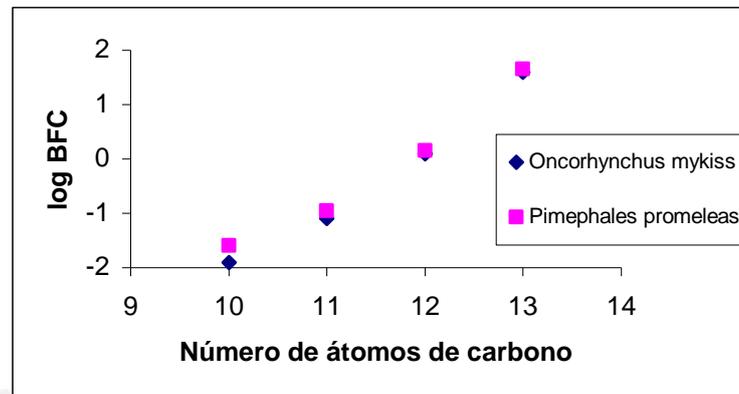


Figura 1. Variación del BFC con respecto a la longitud de la cadena carbonada en moléculas de LAS

Estos resultados también concuerdan con los valores de la constante de distribución de Roberts, o constante octanol-agua Log K<sub>ow</sub> como se observa en la tabla 6. El octanol representa al tejido adiposo y el agua a los fluidos en un organismo (5, 13). Valores cercanos o mayores a 5 presentan potencial bioconcentración.

Tabla 6. Constante de distribución octanol - agua de los componentes del LAS

Compuesto	Log K <sub>ow</sub>
C <sub>11</sub> -2 LAS	3.00
C <sub>12</sub> -2 LAS	3.54
C <sub>13</sub> -2 LAS	4.08

Se observó que al exponer los peces a LAS, éste alcanzaba una concentración máxima en el organismo a unas 72 horas de

exposición luego del cual ya no existe un incremento significativo (Figura 2) (5).

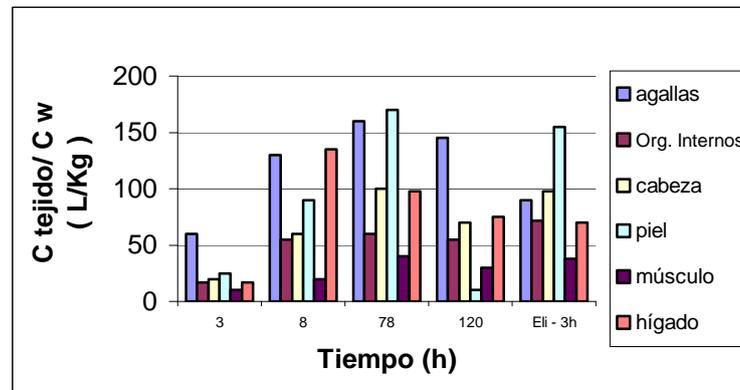


Figura 2. Distribución de las moléculas de LAS en los tejidos de *Oncorhynchus mykiss* en relación con la concentración presente en el agua

Se puede observar que la piel, el hígado y las agallas son los principales lugares donde existe una fuerte bioconcentración incluso después de una eliminación de 3 horas en agua sin LAS; el músculo por el contrario, no bioconcentra significativamente.

- **Toxicidad**

LAS presenta una toxicidad en agua de 0.1 a 100 mg/L y en sedimento de 200 mg/kg. Se encontró que la concentración tóxica efectiva, con respecto a la concentración ambiental en el agua, para algas de agua fresca, invertebrados y peces es de 10 a 1000 veces mayor (12, 14). La toxicidad aguda, expresado en  $LC_{50}$  del ácido dodecibencensulfónico para especies dulceacuícolas es (tabla 7)(11).

Tabla 7. Concentración letal media ( $LC_{50}$ ) de LAS sobre especies dulceacuícolas

Especie	Tiempo (días)	$LC_{50}$ (mg/L)
<i>Ceriodaphnia</i>	7	20
<i>Daphnia pulex</i>	2	20
<i>Daphnia pulex</i>	2	7 – 49*

<i>Rita rita</i>	4	6.9 – 7.2**
------------------	---	-------------

\* evaluado como dodecibencensulfonato

\*\* evaluado como dodecibensulfonato de sodio

- **Distribución en cuerpos de agua**

Estudios realizados en el río Mississippi (USA) han encontrado que la concentración de la mezcla de LAS en el agua varía entre 0.1 a 28.2  $\mu\text{g/L}$ , y en muestras de sedimentos alcanza valores desde 0.01 a 20 mg/L. Estos valores corresponden a los efluentes municipales de una población de 67 371 000 habitantes que en promedio consume 2.6 g/día considerando además que han pasado por sistemas de tratamiento físico, químico y biológico (12).

Estudios realizados en el agua del litoral de la Bahía de Cádiz (España), proveniente de efluentes domésticos sin tratamiento de una población de 100 000 habitantes, se encontró 1500  $\mu\text{g/L}$  de LAS y en el sedimento de 3 a 10  $\mu\text{g/L}$  de este tensoactivo (6).

Estudios realizados en el agua de la Laguna Bay de Filipinas, que recibe efluentes domésticos de una población de 2 000 000 de habitantes, se encontró 1.2 a 7.3  $\mu\text{g/L}$  de LAS (10).

Al comparar las concentraciones de LAS en un ambiente litoral mediterráneo, de baja temperatura promedio, bahía de Cádiz, con un ambiente tropical de temperatura promedio alta, laguna Bay, se observa que a pesar de soportar una mayor población la laguna Bay, presenta un menor contenido de LAS en el cuerpo de agua debido a una mayor actividad microbiana que mejora la biodegradación del LAS. También se considera que la población presente en la bahía de Cádiz tiene elevados valores de consumo *per capita* de detergente 4 g/día.

- **Consumo**

El consumo mundial de detergentes, se ha incrementado directamente con la población. Como se puede observar en la Tabla 8, el consumo *per capita* de detergentes se incrementa en un 80 % (5, 9, 17, 18, 19).

*Tabla 8. Consumo mundial de LAS.*

<b>Año</b>	<b>Consumo (ton)</b>	<b>Población en millones</b>	<b>Consumo per capita aproximado (g/día)</b>
Antes de 1965	0	3 000	0
1987	1.8x10 <sup>6</sup>	5 000	1.0
2000	4.0x10 <sup>6</sup>	6 080	1.8

A nivel nacional, el consumo de detergentes también ha aumentado en los últimos 8 años como se muestra en la Tabla 9 (20).

*Tabla 9. Consumo nacional de detergentes*

<b>Año</b>	<b>Consumo (ton)</b>	<b>Población media en millones</b>	<b>Consumo per capita (g/día) aproximado</b>
1996	64 904	24	7.9
1997	74 859		
1998	68 286		
1999	79 245	26	8.4
2000	78 119		
2001	81 707		

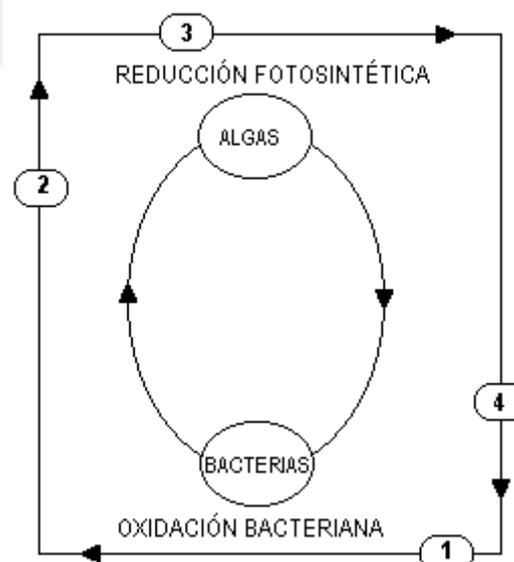
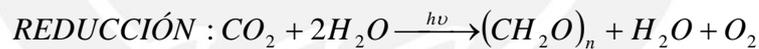
#### 1.1.5. Sistemas de tratamiento de aguas residuales

##### Tratamientos primarios

Los tratamientos primarios de los contaminantes de un cuerpo de agua, básicamente son tratamientos físicos. El cribado es utilizado para la remoción de sólidos en suspensión donde, a través de rejillas, los materiales flotantes gruesos son separados. La sedimentación es utilizada para separar sólidos en suspensión de tamaño pequeño. Este método se basa en la diferencia de peso específico entre las partículas sólidas y el líquido donde se encuentran. La flotación es un proceso utilizado para separar sólidos de baja densidad. También se incluye los métodos de coagulación para la remoción de material en suspensión y los métodos de absorción (21).

### Tratamientos secundarios

Los tratamientos secundarios de los cuerpos de agua incluyen procesos biológicos aeróbicos y anaeróbicos, en lagunas de estabilización del tipo de oxidación, anaeróbicas, facultativas y tratamientos con lodos activados que, por acción de bacterias y algas, oxidan o reducen los componentes orgánicos contaminantes del agua (Figura 3) (21, 22).



- 1: Desecho orgánico
- 2: Efluente mineralizado
- 3: Desecho inorgánico
- 4: Sustrato orgánico



*Figura 3. Procesos de oxidación y reducción en una laguna del tipo facultativa*

En la Provincia de Lima, el organismo oficial del manejo del agua es SEDAPAL, y como se puede observar en la Tabla 10, el volumen de aguas residuales que reciben tratamiento sólo es 4.4 % del total de aguas residuales generadas (20).

*Tabla 10. Aguas residuales de Lima 1996 – 2000*

Categoría		Volumen, miles de m <sup>3</sup> /día				
		1996	1997	1998	1999	2000
aguas residuales		1 484.4	1 408.3	1 545.7	1 495.6	1 476.6
aguas residuales no tratadas		1 462.3	1 369.5	1 487.1	1 434.8	1 411.8
Aguas tratadas SEDAPAL	Total	22.0	38.8	58.6	60.7	64.8
	Trat. Mecánico	1.5	2.8	3.8	4.1	4.4
	Trat. Biológico	22.0	38.8	58.6	60.7	64.8
Número total de plantas de tratamiento de aguas residuales		2	4	9	10	11

### Tratamientos terciarios

Son métodos de tratamiento avanzado, de naturaleza biológica, química o por radiación. En estos tratamientos, la eliminación, de los compuestos tóxicos persistentes para la biota acuática, se realiza mediante la mineralización completa del contaminante y, en otros casos, se busca que el compuesto inicial se degrade a compuestos inocuos. Estos tratamientos terciarios se realizan sólo

cuando el contenido del contaminante se encuentra en pequeñas concentraciones.

#### 1.1.6. Procesos de oxidación avanzada

Son utilizados como tratamientos terciarios, se realizan mediante oxidaciones fuertes. El fundamento de estas técnicas de oxidación es la producción de radicales  $\bullet OH$  y otras especies, que actúan como agentes oxidantes no selectivos, utilizados para la mineralización de los compuestos contaminantes de naturaleza orgánica.

Entre los principales procesos de oxidación avanzada están:

- Fotocatálisis ( $TiO_2/UV$ )
- Fotólisis ( $H_2O_2/UV$ )
- Fotocatálisis heterogénea ( $H_2O_2/TiO_2/UV$ )
- Procesos del tipo Foto Fenton
- Catálisis mixta  $H_2O_2/UV/O_3$
- Catálisis mixta  $UV/O_3$
- Oxidación con agua supercrítica
- Bombardeo de electrones
- Radiación gamma
- Otros

#### Fotocatálisis $TiO_2/UV$

En este sistema de tratamiento, la luz UV produce sobre la superficie del catalizador un salto electrónico desde una banda de

valencia a una banda de conducción, generando de esta forma un par formado por un hueco positivo ( $h^+$ ) y un electrón ( $e^-$ ). Para que este sistema sea eficiente, el tiempo de vida del par formado debe ser suficiente para iniciar el proceso de oxidación de la molécula orgánica (Figura 4) (23, 24, 25).

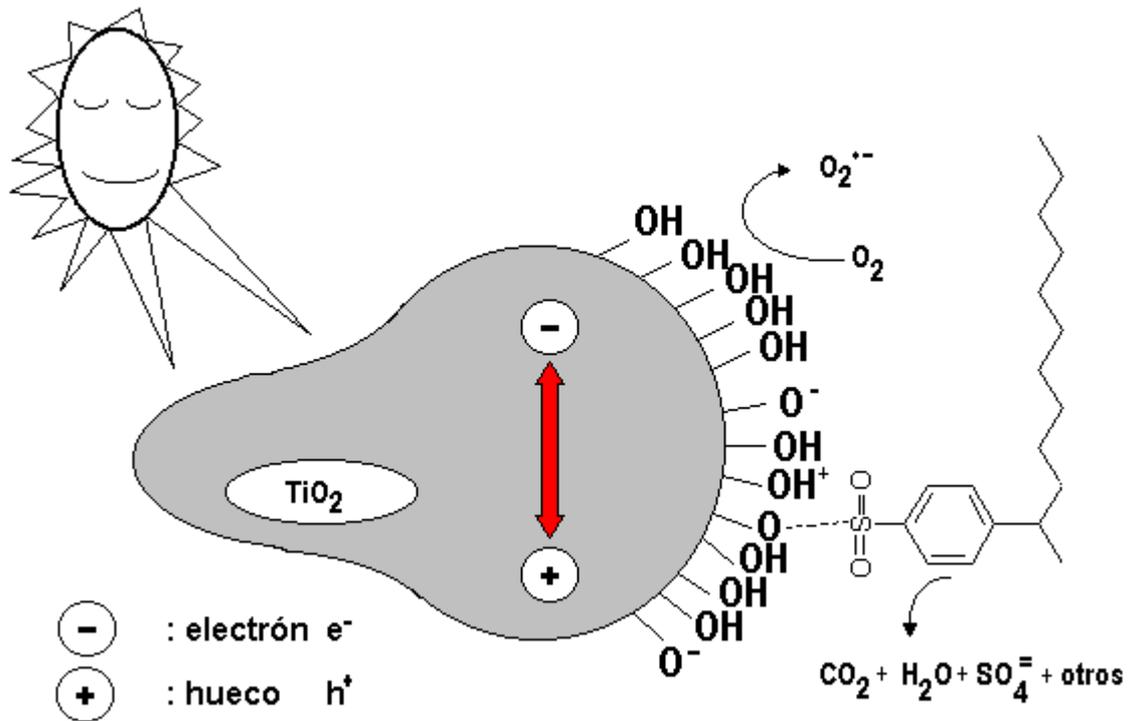
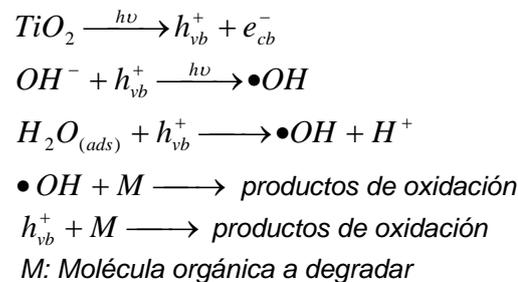


Figura 4. Degradación fotocatalítica de un contaminante orgánico

Como se puede observar en la figura, los huecos positivos ( $h^+$ ) permiten la formación de los radicales  $\bullet OH$ , a partir de las moléculas de agua, y también la absorción de la molécula orgánica iniciando su oxidación (25).



Uno de los aspectos más importantes de la fotocatalisis ambiental es la disponibilidad del material  $TiO_2$ , catalizador ideal en muchos

aspectos ya que es relativamente barato, tiene gran estabilidad química y gran capacidad de fotogenerar huecos fuertemente oxidantes. Adicionalmente, los electrones ( $e_{cb}^-$ ) promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción, son removidos por el oxígeno ( $O_2$ ), para producir el superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ). Esta remoción permite que los  $h^+$  y los electrones generados no se recombinen y se pierda la actividad catalítica (Figura 5) (26).

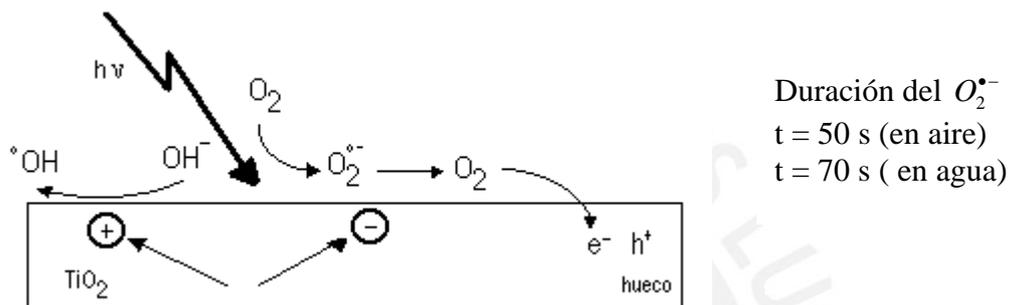
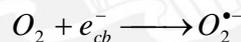


Figura 5. Formación de superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ )



De acuerdo al diagrama de bandas de energía del  $TiO_2$ , que se muestra en la Figura 6 (24), en una solución a pH 7 se observa que los potenciales redox generados por los huecos son de +3.2 V versus el potencial estándar de hidrógeno. Después de la reacción con el agua, estos huecos pueden producir radicales hidroxilos ( $\bullet OH$ ).

Los potenciales de reducción de los huecos generados en la banda de valencia de los semiconductores de banda prohibida ancha (24) ( $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ) son termodinámicamente adecuados como para oxidar cualquier molécula orgánica. Al mismo tiempo, el potencial redox del electrón promovido a la banda de conducción es también termodinámicamente adecuado para reducir oxígeno u

otros oxidantes moderados por ejemplo Ag(I), Cu(II),  $S_2O_8^{2-}$ , entre otros.

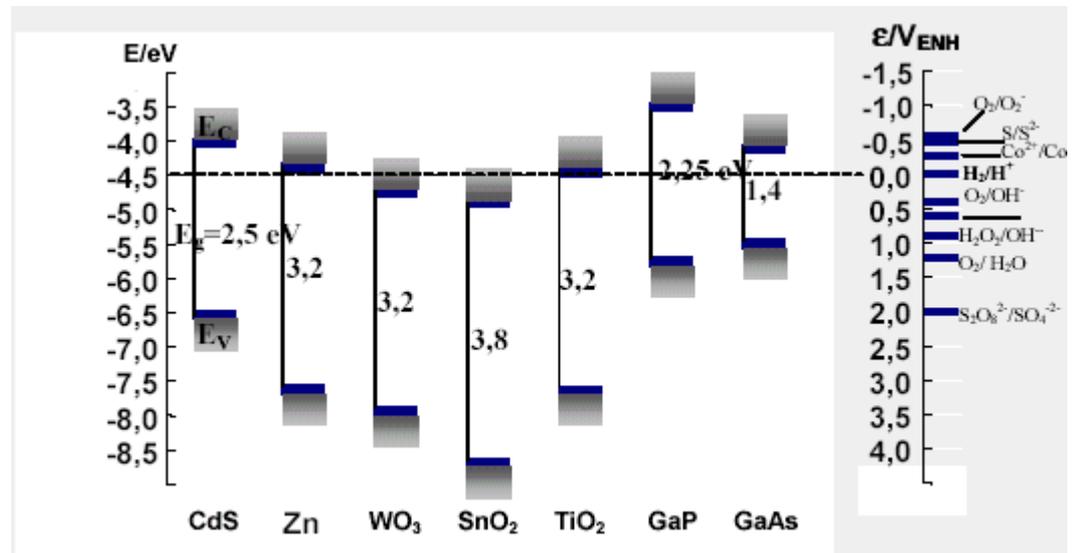


Figura 6. Bandas de conducción y de valencia de algunos pares redox

Dependiendo de las condiciones de la solución, en el proceso fotocatalítico se pueden producir huecos  $h^+$ , radicales  $\bullet OH$  y  $O_2^{\bullet -}$ , moléculas de  $H_2O_2$  y  $O_2$ . Cada una de estas especies tiene un papel importante en los mecanismos de reacción fotocatalítica que permiten la mineralización del compuesto orgánico en sistemas ambientales.

Las formas comunes del fotocatalizador  $TiO_2$  son anatasa, rutilo y brookita. La variedad anatasa es la que presenta mayor actividad para la fotocatalisis, debido a su superficie química y gran potencial de conducción en la brecha energética (27, 28).

La diferencia entre el rutilo y la anatasa se atribuye a la diferente posición de la banda de conducción (más positiva para el rutilo) y a la gran velocidad de recombinación del par hueco-electrón fotoproducidos en el rutilo. La superficie de  $TiO_2$  anatasa es generalmente muy hidroxilada y puede perder gradualmente agua a expensas de los grupos hidroxilos bajo un tratamiento térmico. El

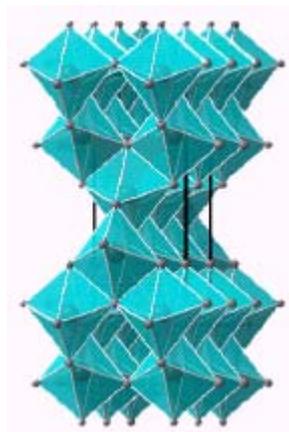
descenso de la densidad de los grupos OH<sup>-</sup> ha sido relacionado recientemente con el descenso de la actividad fotocatalítica (29).

El rutilo normalmente se obtiene a altas temperaturas y tiene una muy baja densidad de los grupos hidroxilos superficiales. Su rehidroxilación aún en presencia de soluciones acuosas es muy baja. La gran fotoactividad de la anatasa es entonces correlacionada con su gran habilidad para intercambiar O<sub>2</sub>.

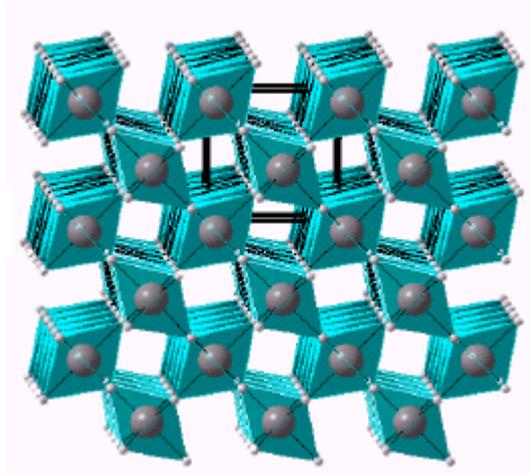
Algunos trabajos experimentales realizados en sistemas no polares y acuosos, han mostrado que la variedad anatasa presenta mayor actividad fotocatalítica en ambos sistemas como se observa en la tabla 11(29).

*Tabla 11. Actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> en diferentes solventes*

Catalizador TiO <sub>2</sub>	Compuesto químico	Solvente	Selectividad (%)	Actividad Fotocatalítica (mol.h <sup>-1</sup> )
Anatasa (14 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	ciclohexano	ciclohexanona	89.7	3.5x10 <sup>-5</sup>
	fenol	agua	n.d.	3.1x10 <sup>-5</sup>
Rutilo (20 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	ciclohexano	ciclohexanona	97.0	1.1x10 <sup>-5</sup>
	fenol	agua	n.d.	~ 0



*Figura 7. Estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> variedad anatasa*



*Figura 8. Estructura cristalina del  $TiO_2$  variedad rutilo*

Las estructuras cristalinas de la anatasa y del rutilo contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados, esto puede observarse en las figuras 7 y 8. El ordenamiento de un cristal expone superficies en las que los números de coordinación están disminuidos. Como se esquematiza en la Figura 9, la superficie contiene átomos de titanio pentacoordinados y átomos de oxígeno con número de coordinación dos. La reactividad química de estos átomos es mayor que la de los átomos del interior del cristal; dicha reactividad aumenta más en aristas, vértices y otros tipos de defectos, en los que los números de coordinación son menores (24).

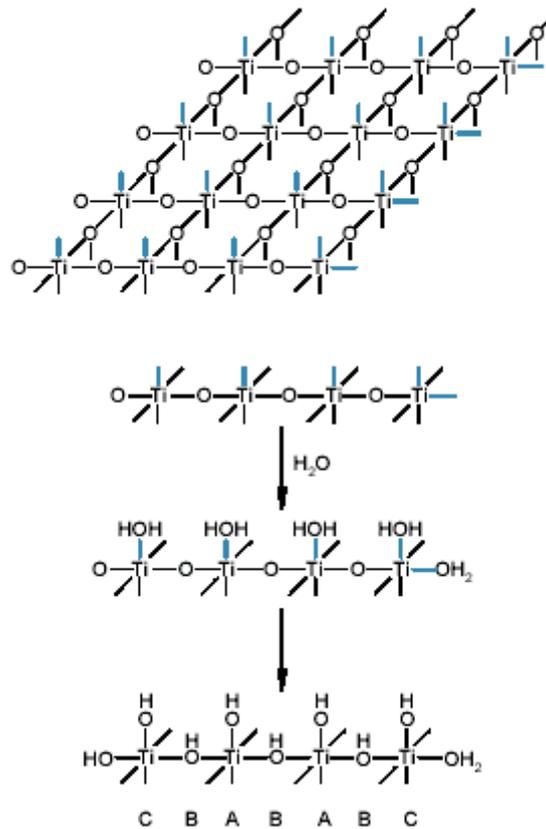


Figura 9. Superficie del catalizador  $TiO_2$  y esquema simplificado de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa de agua

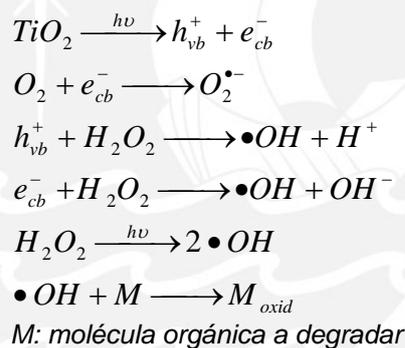
En contacto con agua, se produce una hidroxilación de la superficie, a través de la quimisorción disociativa del agua sobre la superficie plana y se generan dos tipos de grupos  $-OH$ : el átomo de oxígeno está unido a un solo átomo de titanio (sitios A), y el átomo de oxígeno está unido a dos átomos de titanio (sitios B). En aristas se genera un tercer grupo de sitios en menor cantidad pero más reactivos, los sitios C, caracterizados por átomos de titanio unidos a dos grupos  $-OH$ .

En contacto con los contaminantes orgánicos, tiene lugar la quimisorción del contaminante y del oxígeno, de manera que al iluminar y generar pares electrón – hueco, existen aceptores de ambos portadores disponibles. La captura de los portadores genera radicales libres adsorbidos y a partir de allí, puede desencadenarse

una reacción de oxidación. En estas reacciones es particularmente importante la captura de huecos por los grupos superficiales  $-OH$ , que genera radicales  $\bullet OH$  en la superficie (Figura 9) (24).

### Fotocatálisis $H_2O_2/TiO_2/UV$

La influencia del peróxido sobre el proceso fotocatalítico es la contribución de una mayor cantidad de radicales  $\bullet OH$  que facilitan una mayor oxidación de la molécula orgánica. La interacción de la luz ultravioleta y del peróxido con los huecos  $h^+$  y con los electrones generados por la fotocatalisis, son las fuentes de generación de radicales  $\bullet OH$ , que oxidan a la molécula orgánica (30, 31, 32).



#### 1.1.7. Reactores

Se clasifican en tres: dispersos, fijos y fluidizados (33).

##### Dispersos

Este tipo de reactores de tratamiento presentan buenas eficiencias de degradación, debido a que toda la superficie del catalizador está en contacto directo con el compuesto orgánico que se va a degradar. El principal problema de este tipo de sistema es la recuperación del catalizador luego de terminado el proceso. La dispersión formada no puede ser separada con facilidad utilizando filtros. Siempre existe pérdida del catalizador al momento de

retirarlo de la solución, lo que hace que el sistema no sea reutilizable y lo encarece (Figura 10) (32).

### Lecho fijo

La eficiencia de este tipo de reactores es baja (10 veces menor que el disperso) debido principalmente a que el fotocatalizador, por lo general, no tiene buena exposición a la fuente de luz, no permitiendo una buena formación del par  $h^+$  y  $e^-$ , sobre la superficie del catalizador. La ventaja que presenta es que no se necesita recuperar el catalizador ya que este se encuentra fijo en un soporte dentro del reactor (Figura 11)(24).

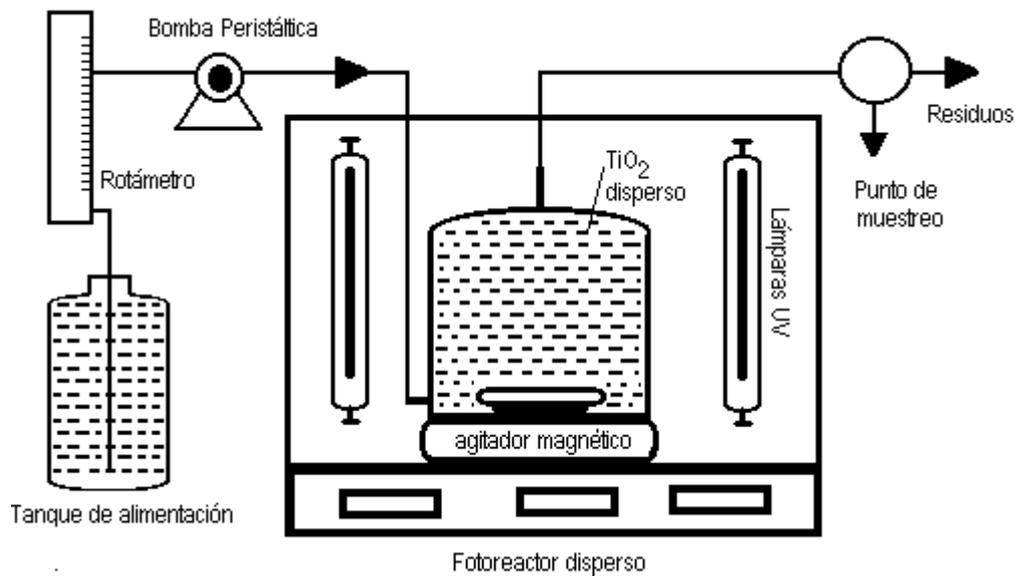


Figura 10. Reactor disperso de tratamiento

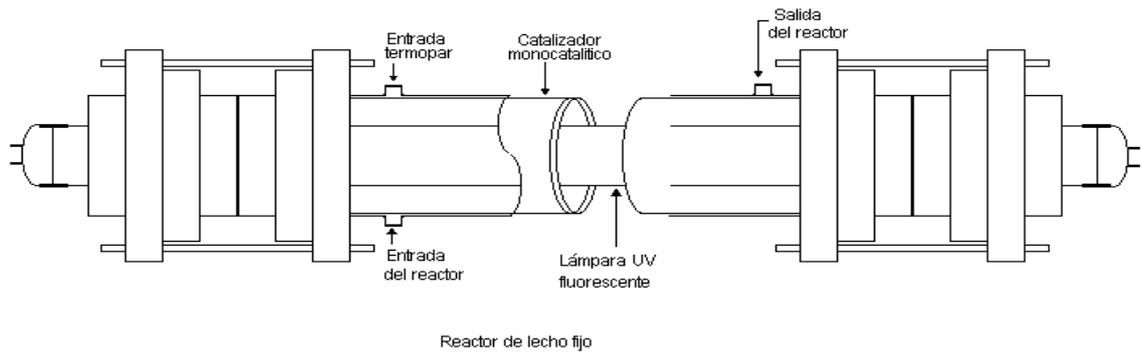


Figura 11. Reactor de lecho fijo

### Lecho Fluidizado

Este sistema ha sido elegido para el presente trabajo, ya que combina las ventajas del disperso y del lecho fijo. En este sistema, el catalizador ha sido adherido a un soporte insoluble y de densidad mayor. El paso de la solución a tratar por el reactor provoca que el soporte y el catalizador se eleven ligeramente, permitiendo el paso de la luz de las lámparas UV sobre la superficie del catalizador. De esta manera se asegura la formación de los pares  $h^+$  y  $e^-$  sobre la superficie del catalizador, que van a permitir una buena eficiencia en el proceso de degradación (33).

#### 1.1.8. Fuentes de radiación

En tratamientos fotocatalíticos se han empleado una variedad de fuentes de radiación, como por ejemplo lámparas de 400 W de potencia media de mercurio, lámparas de xenón que simulan la luz solar promedio, lámparas de 254 nm, de 300 nm y otros (34 - 38).

Para conocer la importancia de estas lámparas y su intensidad es conveniente definir el uso. Si se desea trabajar con un sistema fotocatalítico utilizando  $TiO_2$  que tiene una barrera energética de 3.2 eV se necesita lámparas de longitudes de onda menor a 290 nm por lo que se podría trabajar con lámparas de 254 nm sin mayores problemas. En el caso de utilizar lámparas de 400 W que simulan la luz solar es importante conocer en qué porcentaje se está

trabajando dentro del rango UV. Si se plantea trabajar con luz solar se observa en el espectro de la luz solar (Figura 12) (38) que sólo una parte corresponde al rango UV, y es la responsable de la formación del par electrón ( $e^-$ ) - hueco ( $h^+$ ).

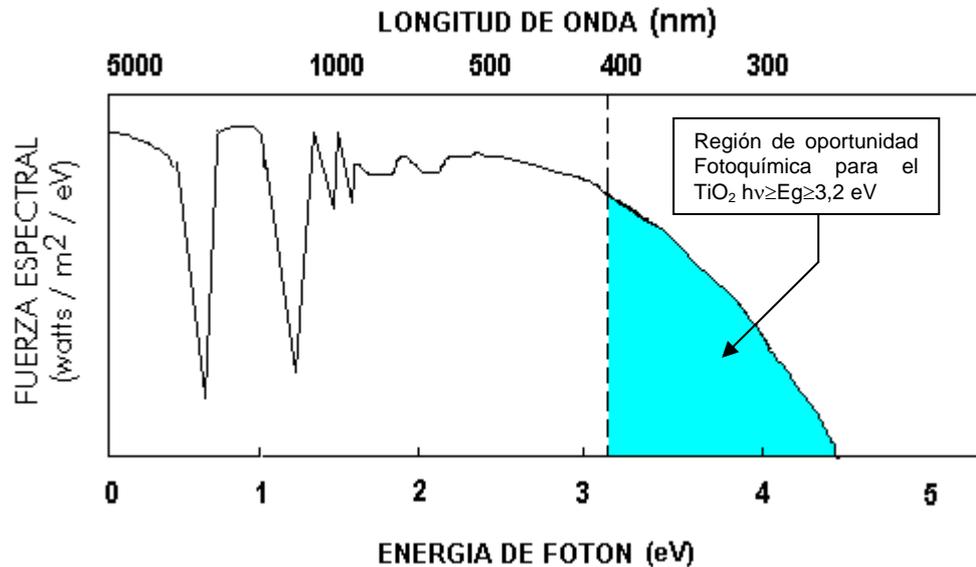


Figura 12. Espectro solar

Algunos autores interponen filtros entre la lámpara y el reactor de manera que puedan seleccionar longitudes de onda para el trabajo (26). Por otro lado, longitudes de onda menores a 290 nm intervienen directamente en la formación de radicales  $\bullet OH$  cuando está presente el  $H_2O_2$ .

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. General

Implementar un método de tratamiento de efluentes domésticos, que permita degradar las moléculas del agente tensoactivo de los detergentes hasta su mineralización o reducción a compuestos menos contaminantes.

### 1.2.2. Especifico

Evaluar el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$  en el tratamiento de efluentes domésticos.

Evaluar la influencia de aniones y cationes en la eficiencia de la degradación.

Caracterizar productos intermediarios que se forman en el proceso de degradación.

Evaluar la toxicidad del efluente antes y después del tratamiento.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales y reactivos

- Dodecibencensulfonato de sodio p.a.
- Cloroformo p.a.
- Azul de metileno p.a.
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a.
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  p.a.
- $\text{NaOH}$  p.a.
- $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v)
- $\text{NaCl}$  p.a.
- $\text{FeCl}_3$  p.a.
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  p.a.
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  p.a.
- $\text{NaNO}_3$  p.a.
- Arena de cuarzo, granulado fino, lavado y calcinado p.a.; densidad 2.65 g/mL, tamaño de partícula entre 0.2 y 0.8 mm.
- $\text{TiO}_2$  anatasa p.a.; densidad 4.26 g/mL y tamaño de partícula menor a 44  $\mu\text{m}$ .
- Acetona p.a.
- 2 - propanol p.a.
- Acetato de sodio p.a.
- Muestra comercial de detergente doméstico (Magia Blanca)
- Muestra comercial de detergente industrial (Blanca Nieve)
- Lámparas UV de 254 nm de 8 Watts marca SYLVANIA.
- Bomba peristáltica marca Pro Minent electronic tipo A1002
- Equipo de HPLC con columna de Intercambio Iónico marca Hitachi de las siguientes características:
  - Columna separadora de aniones, Polyspher IC AN-S RT 250-4.6 . Columna pre-empacada de poliestireno

- Detector: LaChrom L-7470 de Merck-Hitachi. La celda de conductividad tiene una capacidad de 0,8  $\mu\text{L}$ . Como dispositivo anexo al detector está el supresor de aniones ERIS<sup>TM</sup> 1000HP Autosupresor de Alltech, el cual utiliza como solución de regeneración el mismo eluyente de  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  que utiliza el sistema cromatográfico.
- Inyector automático: LaChrom L-7200 de Merck-Hitachi.
- Bomba: LaChrom L-7100 de Merck Hitachi de cuatro canales.
- Horno de columna: LaChrom L-7300 de Merck Hitachi.
- Desgasificador: LaChrom L-7612 de Merck.
- Espectrofotómetro UV Visible Perkin Elmer Lambda II
- Equipo de Difracción de rayos X, tubo de cobre en el difractor SHIMADZU modelo XRD-6000, con energía de 40 kV, 30 mA.
- Embudos de separación
- Fiolas
- Digestor de reflujo abierto
- Bomba de aire tipo pecera

## 2.2. Construcción del sistema de tratamiento

Se ha seleccionado un sistema fotocatalítico  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{TiO}_2 / \text{UV}$ , que consta de un fotoreactor de lecho fluidizado (33) y un reservorio de 1.0 L de capacidad que recircula mediante una bomba peristáltica, de manera similar a un sistema de flujo continuo, donde la solución a tratar se desplaza con una velocidad de 1L/h.

### 2.2.1. Elaboración del fotocatalizador

Se elaboró el fotocatalizador, mediante la técnica de impregnación (33), para lo cual se empleó 210 g de arena de

cuarzo (soporte) y 180 mg de dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$  variedad anatasa (catalizador).

Para lograr una buena impregnación se lavó tres veces la arena de cuarzo con acetona, asegurando que la superficie de la arena quede limpia de posibles contaminantes como las grasas, que impiden la impregnación.

Se preparó una dispersión de  $\text{TiO}_2$  con 200 mL de 2-propanol, agitando constantemente. A esta dispersión se agregó la arena de cuarzo y de esta manera se logró la distribución uniforme de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de la arena de cuarzo.

Para que el catalizador quede adherido a la superficie de la arena se llevó a calentamiento la mezcla a una temperatura de  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, evitando que el  $\text{TiO}_2$  sufra alteraciones estructurales (29).

La identificación de  $\text{TiO}_2$  variedad anatasa y la caracterización de del catalizador impregnado sobre arena de cuarzo se realizó por Difractometría de Rayos X, en los laboratorios de INGEMMET - Lima.

### 2.2.2. Reactor de lecho fluidizado

Este reactor se elaboró de vidrio borosilicato, en el Taller de Vidrio de la PUCP y consta de tres compartimentos que tienen una altura aproximada de 30 cm, como se observa en la figura 13 (33).

El compartimiento interior tiene un diámetro de 6 cm donde se colocó 4 lámparas UV de 8 Watts cada una que son utilizadas como fuente de radiación, con una longitud de onda de 254 nm.

El compartimiento intermedio se utilizó como refrigerante, permitiendo el paso de la línea de agua. Esto fue necesario

debido a que las reacciones de degradación y la radiación de las lámparas UV incrementan la temperatura de la solución a tratar, provocando pérdidas por evaporación.

El compartimiento externo donde se ha colocado el fotocatalizador tiene un espesor de 0.5 cm. En éste se ha colocado el fotocatalizador. El ingreso de la solución contaminada es por la parte inferior, impulsada por una bomba peristáltica y, al pasar por el fotocatalizador, provoca una turbulencia que favorece el ingreso de la luz UV sobre la superficie del catalizador.

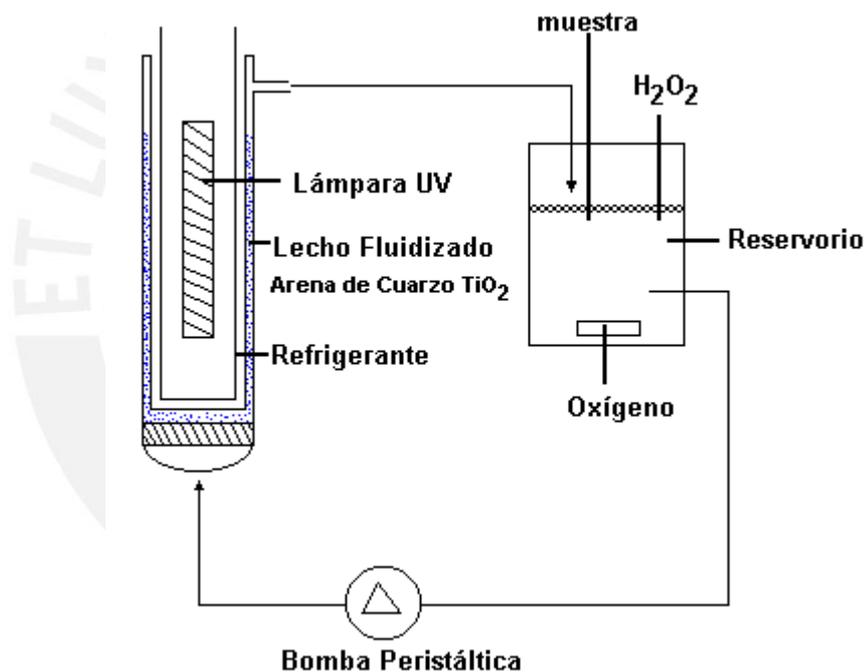


Figura 13. Reactor de lecho Fluidizado

### 2.2.3. Sistema de circulación

El sistema de circulación que complementa al reactor, consta de un reservorio de vidrio con una capacidad de 500 mL, donde la solución es aireada. Con la ayuda de una bomba peristáltica, se recirculó la solución a una velocidad de 1.0 L/h.

## 2.3. Contenido de LAS en el efluente de la PTAR de Carapongo

Se tomaron muestras a la altura del kilómetro 17.5 de la Carretera Central, lugar donde llegan los efluentes domésticos de Chosica, Chaclacayo y Huaycán, con una población aproximada de 228 500 habitantes (15, 16), a la salida de la PTAR de Carapongo, donde recibe tratamiento en lagunas aerobias y anaerobias, e ingreso al río Rímac. Se determinó el contenido de sustancias activas al azul de metileno como indicativo del agente tensoactivo de los detergentes. Se siguió el Método 5540C del Standard Methods (1998) (39). Se evaluó cualitativamente la presencia de detergente por la formación de espuma generada en algunas partes del efluente.

#### 2.4. Pruebas de degradación

En esta etapa se midió el avance de la degradación por la disminución en la absorbancia del color del par iónico formado por el azul de metileno y el agente tensoactivo ( $C_{12}$  LAS) extraído con cloroformo (Figura 14), que se midió en un espectrofotómetro UV-Visible. En todos los casos se siguió el método 5540C del Standard Methods (1998)(39).

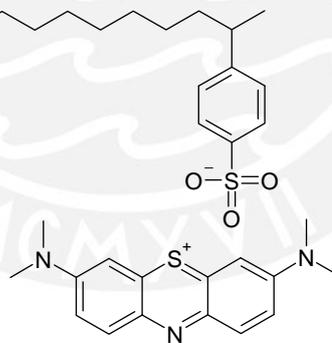


Figura 14. Par iónico azul de metileno -  $C_{12}$  LAS

#### 2.4.1. Agente tensoactivo

Se realizaron ensayos utilizando 0.5 L de una solución preparada del contaminante, con una concentración de 17 mg/L del agente tensoactivo del detergente C<sub>12</sub> LAS (7). Se tomaron muestras cada 4 horas por un intervalo de 8 horas, para evaluar el nivel de degradación.

#### 2.4.2. Presencia de peróxido de hidrógeno

Se realizaron ensayos utilizando 0.5 L de una solución preparada del contaminante, con una concentración de 17 mg/L del agente tensoactivo (C<sub>12</sub> LAS), y se adicionó 6 mg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% v/v), para mejorar la eficiencia en la degradación. Se tomaron muestras cada 4 horas por un intervalo de 8 horas, para evaluar el nivel de degradación, en presencia de estos iones.

#### 2.4.3. Influencia de aniones y cationes

Se realizaron ensayos utilizando 0.5 L de una solución preparada del contaminante, con una concentración de 17 mg/L del agente tensoactivo C<sub>12</sub> LAS y 6 mg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% v/v). Se adicionó 1 mL concentraciones (1 M) de sales que contienen iones  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Fe^{3+}$ . Se tomaron muestras cada 4 horas por un intervalo de 8 horas, para evaluar el nivel de degradación, en presencia de estos iones.

#### 2.4.4. Muestra real

Se realizaron ensayos de degradación utilizando muestras de un efluente de lavandería doméstica y de un efluente de lavandería tipo industrial, ambos en medio de peróxido: Se tomaron muestras cada 4 horas para evaluar el nivel de degradación de las muestras reales.

### 2.5. Parámetros de evaluación de la degradación

### 2.5.1. DQO

Este parámetro se tomó para evaluar en forma indirecta la cantidad del compuesto orgánico capaz de consumir el oxígeno disuelto, que se encuentra presente, antes y después del tratamiento. Para la medición de este parámetro se siguió el Método de reflujo abierto 5220B del Standard Methods (1998)(39).

### 2.5.2. pH

Este parámetro se tomó para ver la variación de la acidez cuando la muestra es degradada. Se utilizó un pH-metro marca Hanna modelo Checker.

### 2.5.3. Concentración de CO<sub>2</sub>

Se determinó la cantidad del CO<sub>2</sub> que se forma como producto de la mineralización del agente tensoactivo del detergente. Para la medición de este parámetro se siguió el Método 4500-CO<sub>2</sub> C del Standard Methods (1998)(39).

### 2.5.4. Concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Este parámetro se tomó para determinar la cantidad del SO<sub>4</sub><sup>-</sup> que se está formando como producto de la mineralización del agente tensoactivo del detergente. Para la medición de este parámetro se siguió un método de cromatografía de HPLC con intercambio iónico EPA Method 300.0, Revision 2.2, 1999 (40).

## 2.6. Subproductos

Se utilizó el cromatógrafo iónico antes mencionado, y para la determinación de uno de los componentes se utilizó un estándar interno de aniones acetato, que fue adicionado a la muestra que se obtuvo luego del tratamiento de la solución del C<sub>12</sub>- LAS. Por comparación de

los tiempos de retención y la comparación de las intensidades se realizó el análisis cualitativo (40, 41).

## 2.7. Bioensayos de toxicidad

Para la determinación de la toxicidad del efluente antes y después del tratamiento, se utilizaron los tests de toxicidad aguda para la determinación de la concentración letal media  $LC_{50}$ . Este ensayo fue realizado en el Laboratorio de Ecotoxicología de la Universidad Nacional Agraria La Molina.

Los organismos utilizados en este ensayo son microcrustáceos del género *Daphnia magna* (Figura 15).

Para el ensayo de toxicidad se emplearon juveniles, seleccionados por una malla de 3 mm, asegurando de esta forma que las *Daphnias* en promedio sean de la misma edad. Estos organismos son expuestos a diferentes porcentajes de dilución del efluente tóxico (6.25%, 12.5%, 25.0%, 50.0% y 100% v/v), durante 24 horas (42, 43).

El análisis estadístico de los resultados de los organismos que han respondido y la determinación del valor de  $LC_{50}$  se realiza con el PROBIT, que es un software libre proporcionado por la EPA adecuado para efluentes.



Figura 15. *Daphnia magna*

## RESULTADOS

### 3.1. Difractograma del fotocatalizador

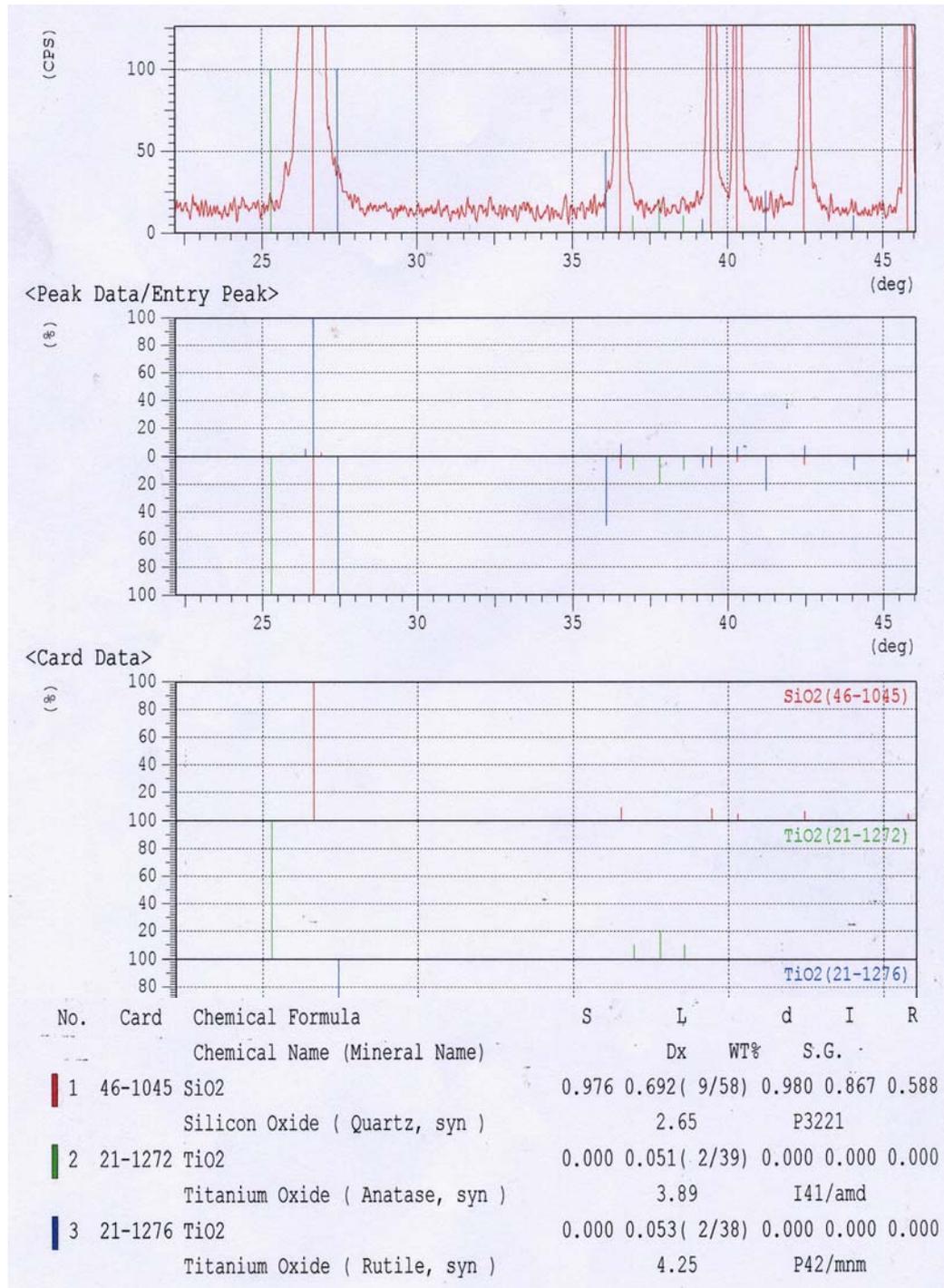


Figura 16. Difractograma de fotocatalizador impregnado en arena de cuarzo.

### 3.2. Fotoreactor de lecho fluidizado

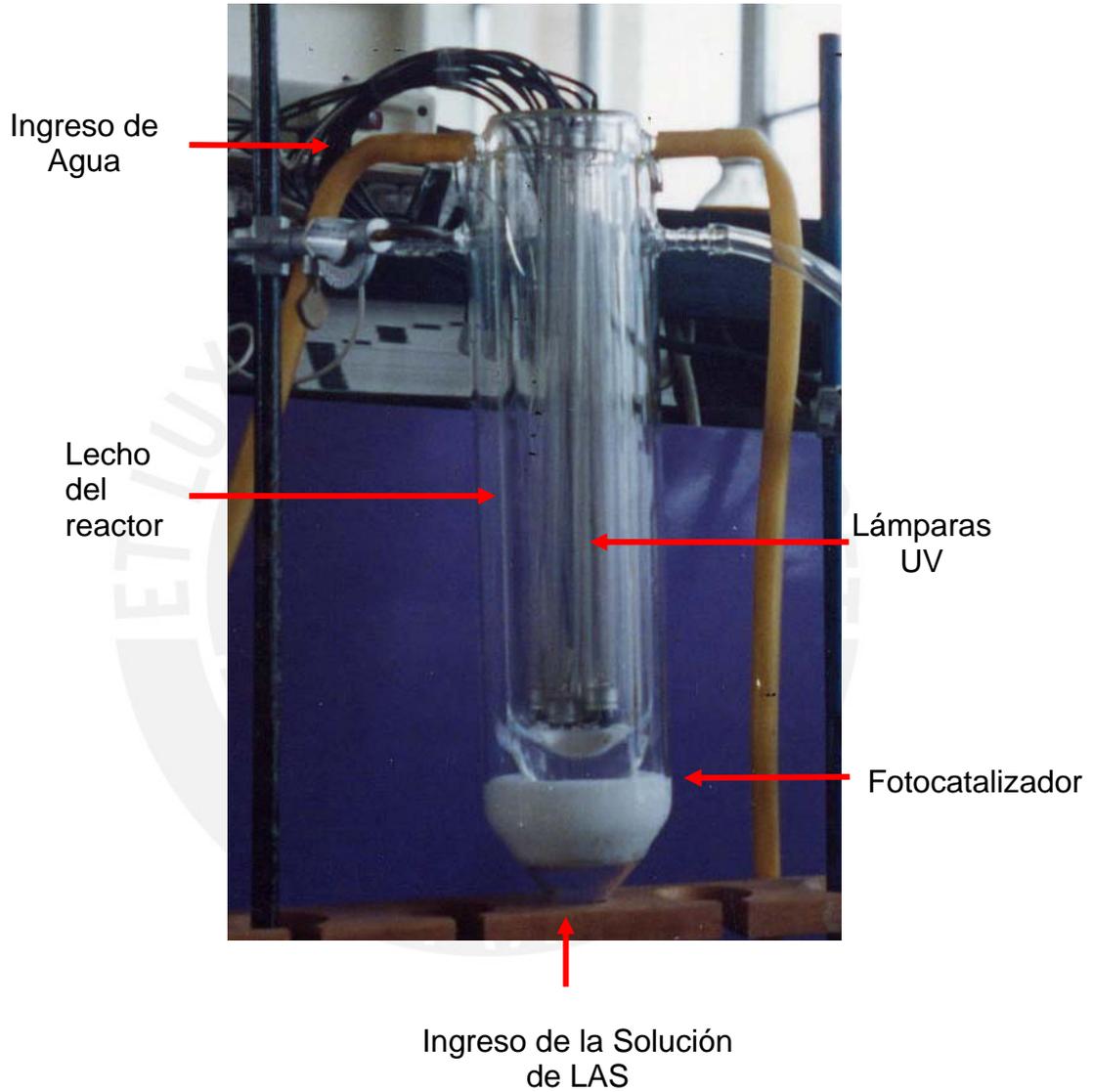
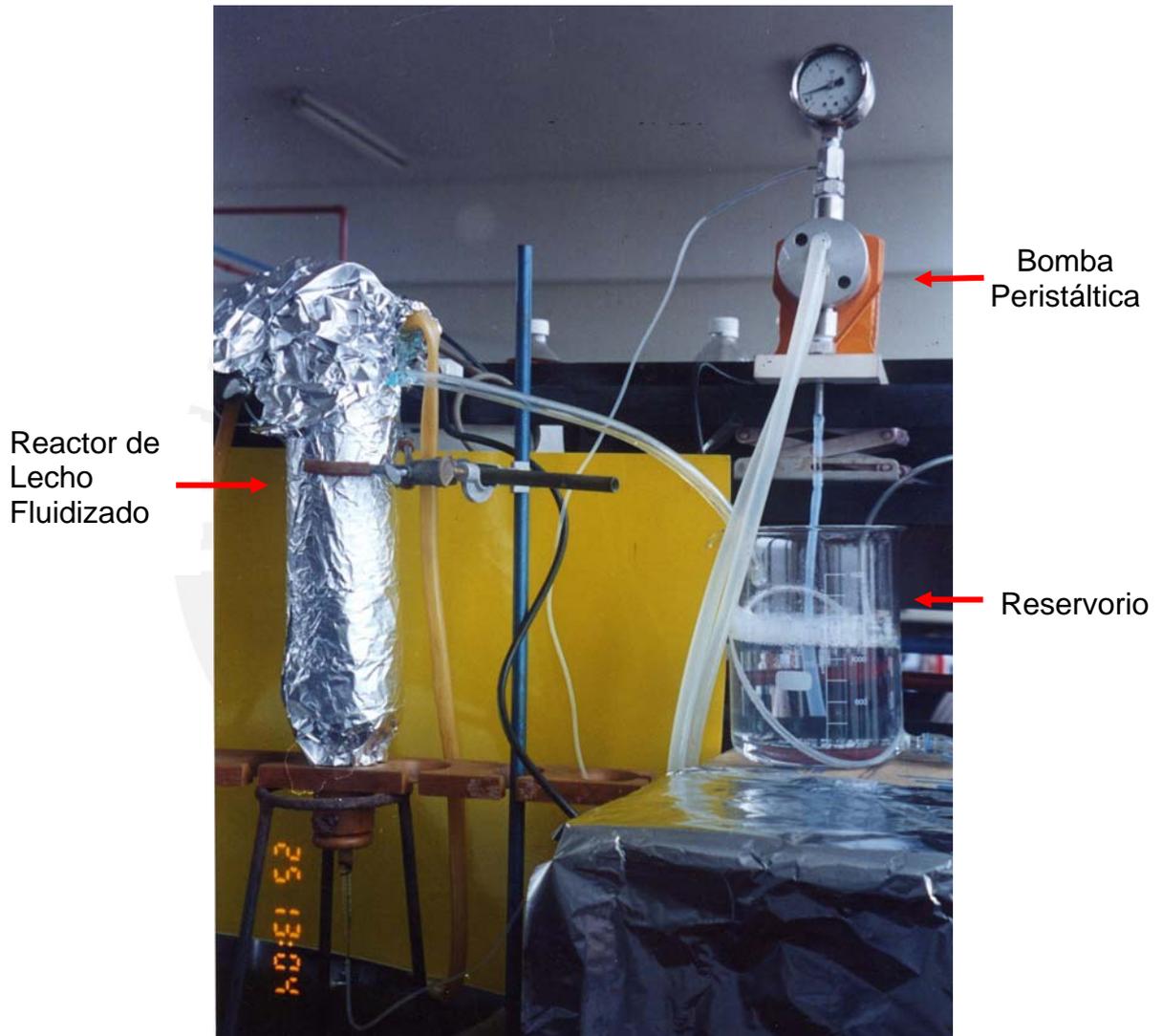


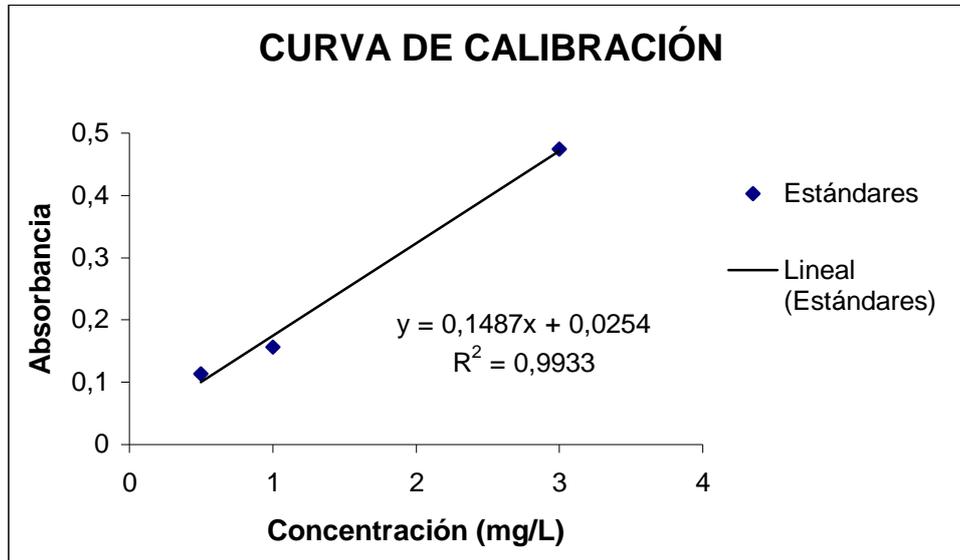
Figura 17. Reactor de lecho fluidizado

### 3.3. Sistema fotocatalítico



*Figura 18. Sistema fotocatalítico*

### 3.4. Contenido de LAS en el efluente de la PTAR de Carapongo



Caudal promedio: 520L/s (16)

Figura 19. Curva de calibración de estándares de LAS

Tabla 12. Contenido de LAS en el efluente de la PTAR de Carapongo

Muestras	Absorbancia	Concentración (mg/L)
Estándar 1	0.1138	0.5
Estándar 2	0.1565	1.0
Estándar 3	0.4749	3.0
Muestra (PTAR)	0.1213	0.6



*Figura 20. Canal de salida de la PTAR de Carapongo*



*Figura 21. Salida al río Rímac de los residuos líquidos de la PTAR de Carapongo*

### 3.5. Pruebas de degradación

#### 3.5.1. Agente tensoactivo

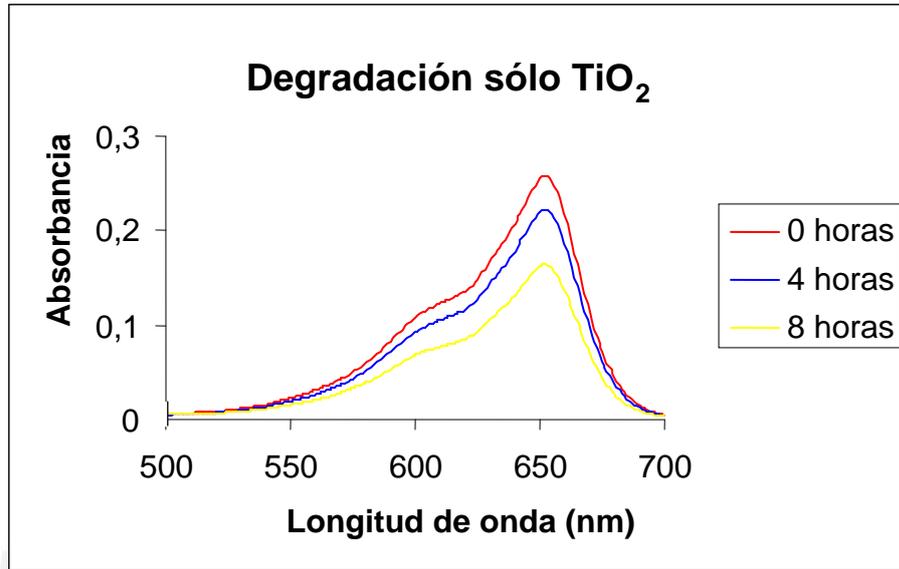


Figura 22. Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno C<sub>12</sub> LAS con el sistema UV/TiO<sub>2</sub>

Tabla 13. Degradación de C<sub>12</sub> LAS con el sistema TiO<sub>2</sub>/UV.

Tiempo de lectura	Absorbancia a 652 nm	% de degradación	pH
0 horas	0.2576	0	5.4
4 horas	0.2222	14	n.d.
8 horas	0.1640	37	5.0

### 3.5.2. Presencia de peróxido de hidrógeno

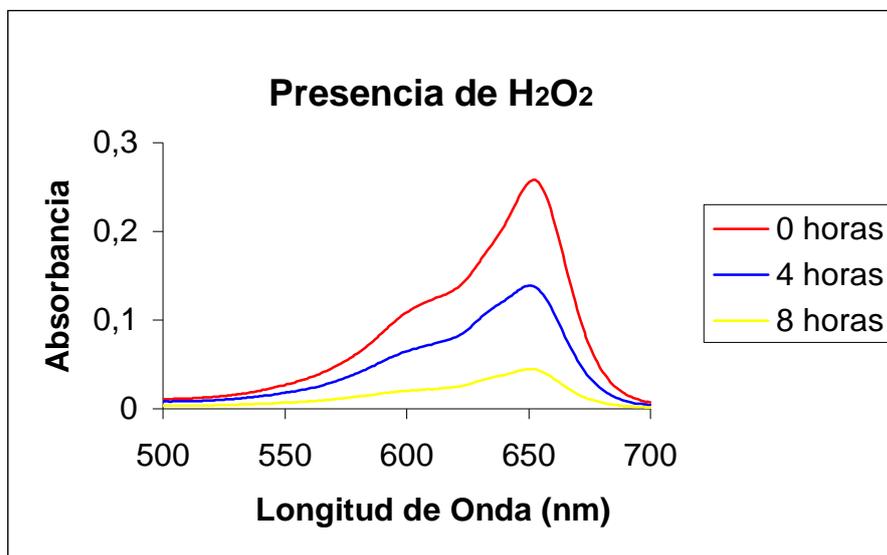


Figura 23. Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno - C<sub>12</sub> LAS con el sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV

Tabla 14. Degradación de C<sub>12</sub> LAS con el sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV.

Tiempo de lectura	Absorbancia a 652 nm	% de degradación	pH
0 horas	0.2581	0	5.2
4 horas	0.1383	46	n.d.
8 horas	0.0447	82	4.5

### 3.5.3. Influencia de aniones y cationes

#### Influencia de los iones sulfatos

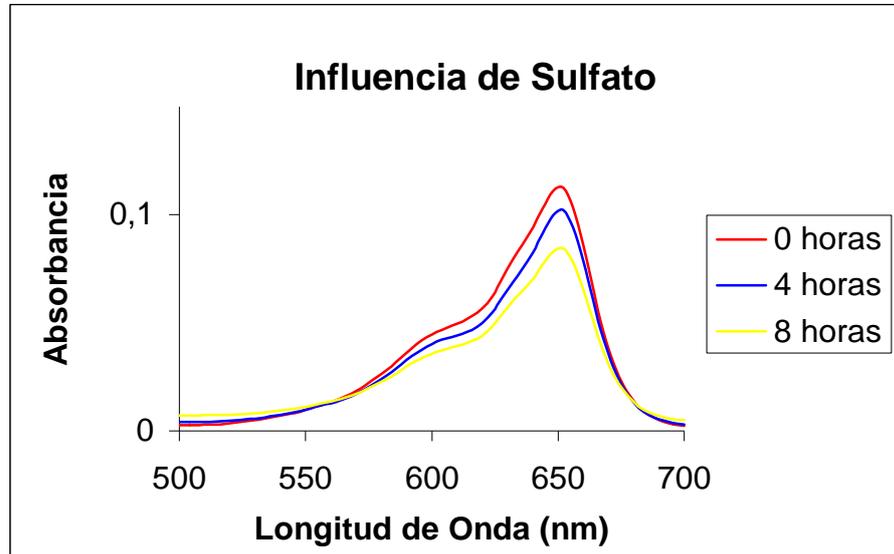


Figura 24. Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno -  $C_{12}$  LAS con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de iones  $SO_4^{2-}$

Tabla 15. Degradación de  $C_{12}$  LAS con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de  $SO_4^{2-}$

Tiempo de lectura	Absorbancia a 652 nm	% de degradación	pH
0 horas	0.1125	0	4.8
4 horas	0.1021	10	n.d.
8 horas	0.0845	25	4.3

## Influencia de Cloruros

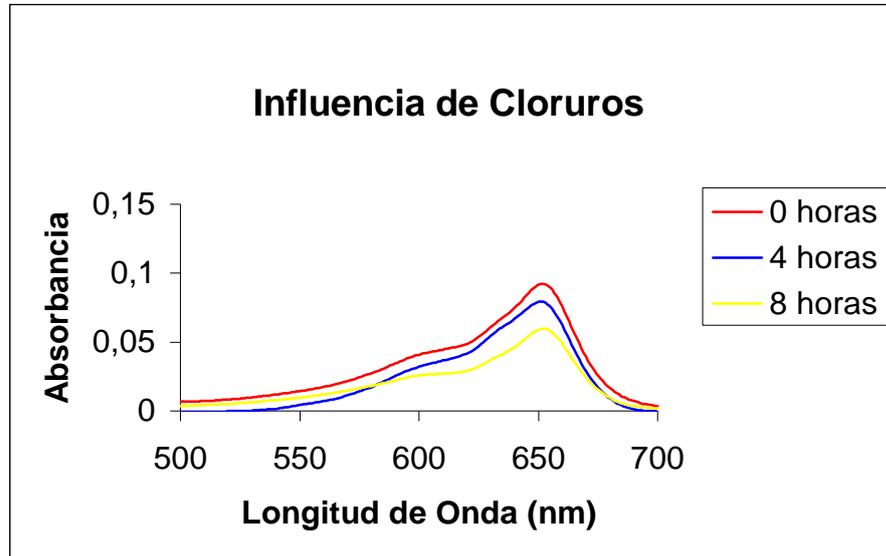


Figura 25. Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno -  $C_{12}$  LAS con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de  $Cl^-$

Tabla 16. Degradación de  $C_{12}$  LAS con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de  $Cl^-$

Tiempo de lectura	Absorbancia a 652 nm	% de degradación	pH
0 horas	0.0924	0	5.3
4 horas	0.0792	14	n.d.
8 horas	0.0596	35	4.5

**Influencia de Nitratos**

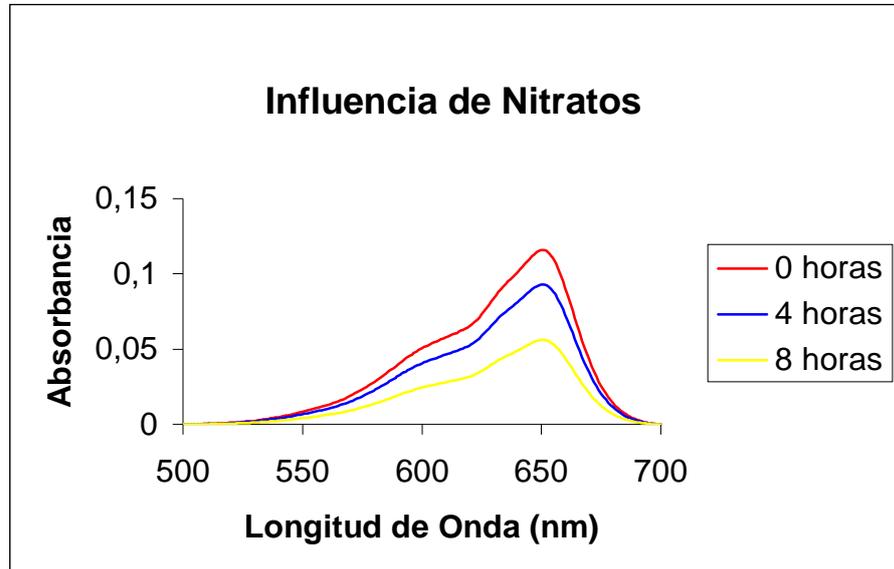


Figura 26. Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno -  $C_{12}$  LAS con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de iones  $NO_3^-$

Tabla 17. Degradación de  $C_{12}$  LAS, con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de  $NO_3^-$

Tiempo de lectura	Absorbancia a 652 nm	% de degradación	pH
0 horas	0.1151	0	5.1
4 horas	0.0924	20	n.d.
8 horas	0.0557	51	4.4

### Influencia de Carbonatos

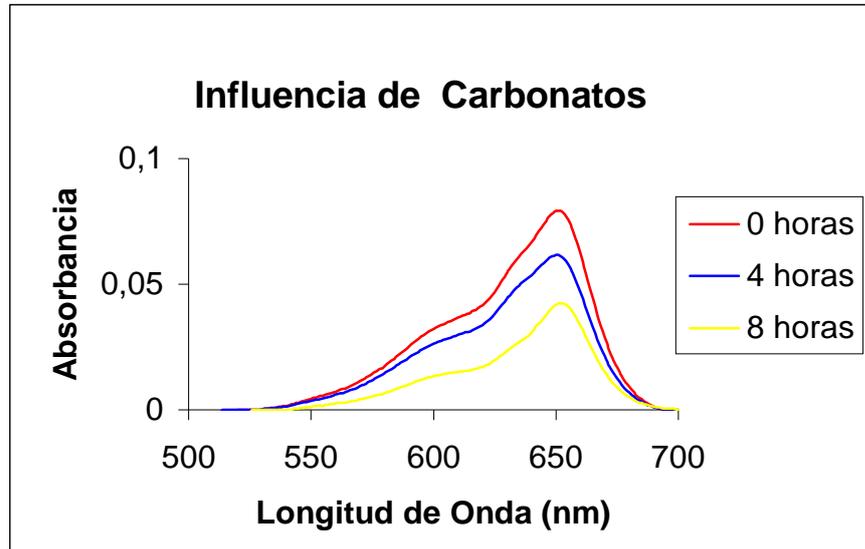


Figura 27. Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno -  $C_{12}$  LAS con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de  $CO_3^{2-}$

Tabla 18. Degradación de  $C_{12}$  LAS con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de  $CO_3^{2-}$

Tiempo de lectura	Absorbancia a 652 nm	% de degradación	pH
0 horas	0.0793	0	4.9
4 horas	0.0612	22.8	n.d.
8 horas	0.0425	46.4	4.6

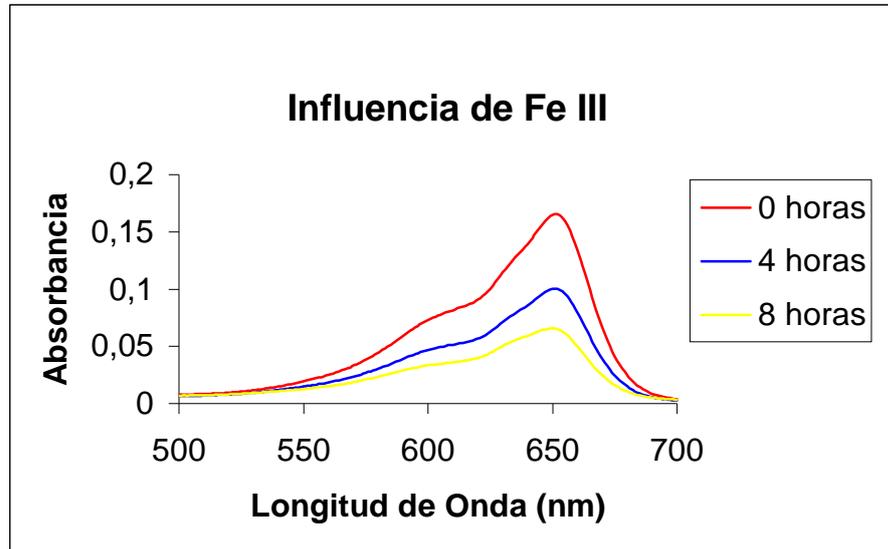
Influencia de  $Fe^{3+}$ 

Figura 28. Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno -  $C_{12}$  LAS con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de  $Fe^{3+}$

Tabla 19. Degradación de  $C_{12}$  LAS con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ , en presencia de  $Fe^{3+}$

Tiempo de lectura	Absorbancia a 652 nm	% de degradación	pH
0 horas	0.1652	0	4.4
4 horas	0.1001	40	n.d.
8 horas	0.0650	60	3.7

### Influencia de la mezcla cationes y aniones

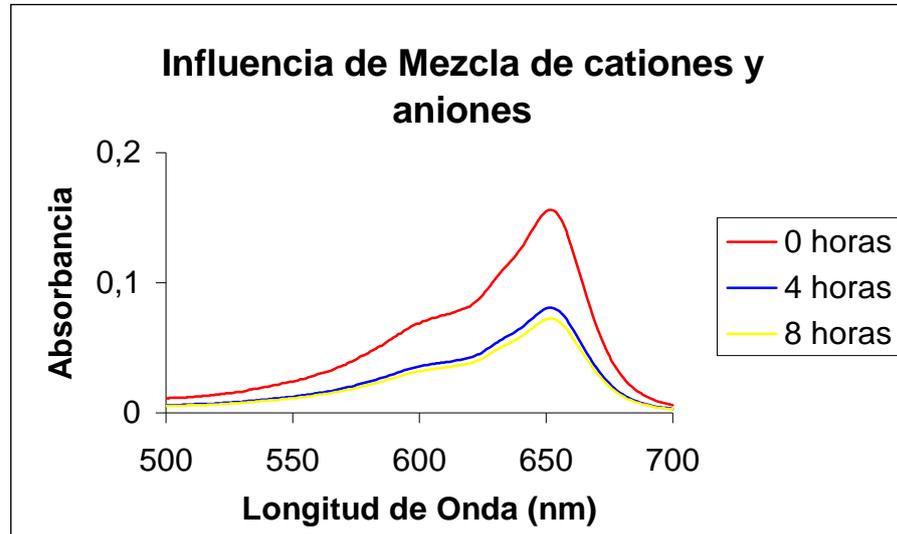


Figura 29. Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno C<sub>12</sub> LAS con el sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV, en presencia de una mezcla de cationes y aniones Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup>.

Tabla 20. Degradación de C<sub>12</sub> LAS con el sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV, en presencia de una mezcla de cationes Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup>

Tiempo de lectura	Absorbancia a 652 nm	% de degradación	pH
0 horas	0.1561	0	5.3
4 horas	0.0808	48	n.d.
8 horas	0.0725	54	4.7

3.5.4. Muestra real

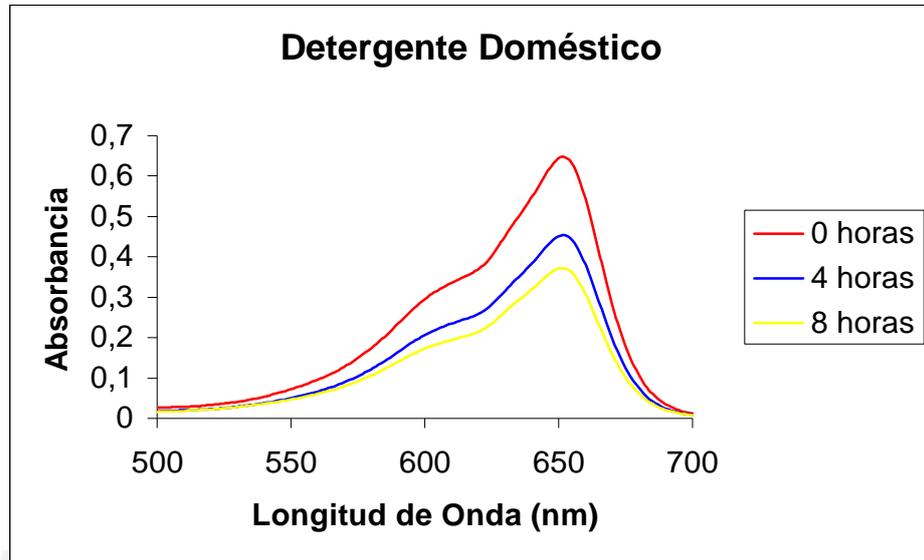


Figura 30. Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno y la mezcla de LAS de un detergente doméstico con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ .

Tabla 21. Degradación de la mezcla de LAS de una muestra de detergente doméstico, con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$

Tiempo de lectura	Absorbancia a 652 nm	% de degradación	pH
0 horas	0.6479	0	5.8
4 horas	0.4535	31	n.d.
8 horas	0.3724	43	5.2

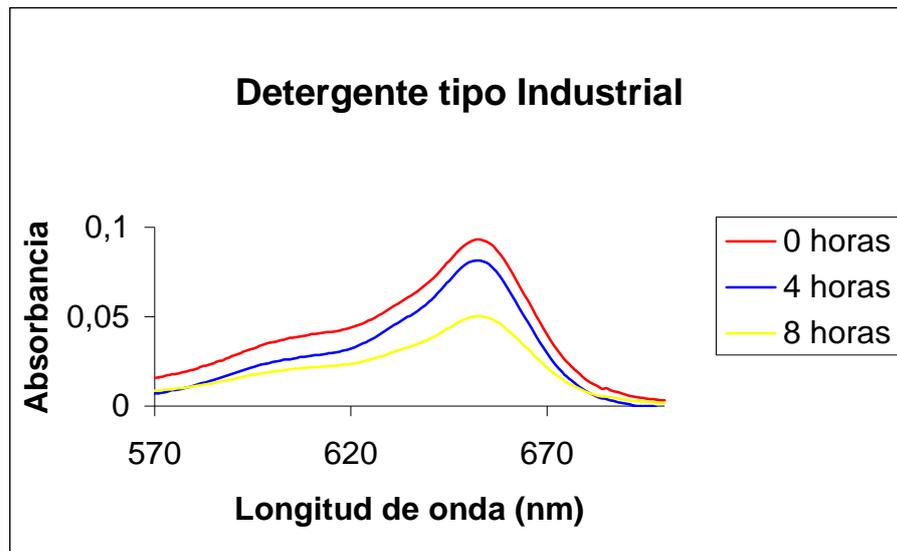


Figura 31. Espectro UV-Visible del par iónico azul de metileno y la mezcla de LAS de un detergente tipo industrial con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ .

Tabla 22. Degradación de la mezcla de LAS de una muestra de detergente tipo industrial, con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ .

Tiempo de lectura	Absorbancia a 652 nm	% de degradación	pH
0 horas	0.0931	0	5.4
4 horas	0.0815	12.4	n.d.
8 horas	0.0503	46.0	4.9

### 3.6. Parámetros de evaluación de la degradación

#### 3.6.1. DQO

Tabla 23. Disminución del valor de DQO después del tratamiento con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$

Muestra	Alícuota de 50 mL	Volumen gastado (mL) FAS	DQO (mg/L)	% de disminución del DQO
Solución de LAS	Blanco sin tratamiento	28.8	292.0	76.7
	Sol. Sin tratamiento	21.5		
	Blanco con tratamiento	15.2	68.0	
	Sol. Con tratamiento	13.5		
Detergente doméstico	Blanco sin tratamiento	29.3	964.0	58.8
	Sol. Sin tratamiento	5.2		
	Blanco con tratamiento	16.3	396.0	
	Sol. Con tratamiento	6.4		
Detergente tipo industrial	Blanco sin tratamiento	28.4	308.0	53.2
	Sol. Sin tratamiento	20.7		
	Blanco con tratamiento	15.8	144.0	
	Sol. Con tratamiento	12.2		

$$DQO(mg / L) = \frac{(A - B) * M * 8000}{Vol.muestra(mL)}$$

A = mL del FAS usado para el blanco  
 B = mL de FAS usado para la muestra  
 M = molaridad del FAS (0.25 M)



## 3.6.2. pH

*Tabla 24. Variación del pH antes y después del tratamiento con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$ .*

Muestra	Tratamiento	pH inicial	pH final
Tensoactivo $C_{12}$ LAS	$TiO_2/UV$	5.4	5.0
Tensoactivo $C_{12}$ LAS	$H_2O_2/TiO_2/UV$	5.3	4.7
Detergente doméstico Magia Blanca	$H_2O_2/TiO_2/UV$	5.8	5.2
Detergente tipo industrial Blanca Nieve	$H_2O_2/TiO_2/UV$	5.1	4.6

### 3.6.3. Concentración de CO<sub>2</sub>

Tabla 25. Variación de la concentración de CO<sub>2</sub> disuelto durante el tratamiento de degradación de LAS

Tiempo de exposición de la muestra, h	Contenido de CO <sub>2</sub> disuelto en mg/L
0	10
2	22
4	30
6	34
8	38

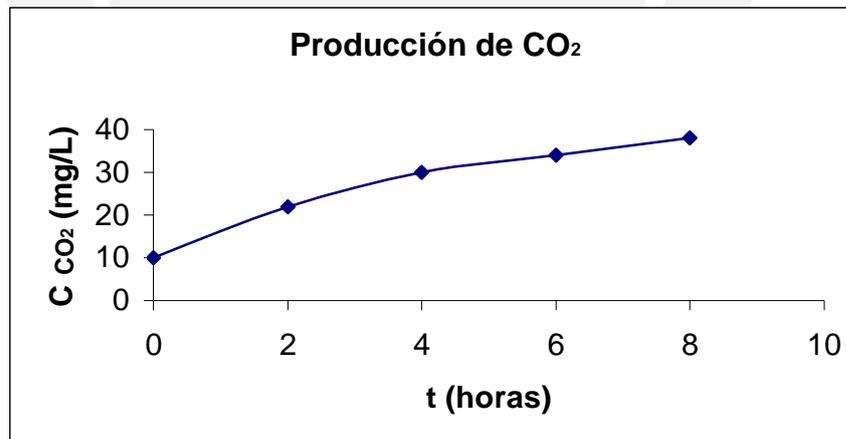


Figura 32. Variación de la concentración de CO<sub>2</sub> disuelto durante el tratamiento de degradación de LAS.

### 3.6.4. Concentración de $SO_4^{2-}$

#### Ensayo preliminar de blancos del equipo (estándar externo)

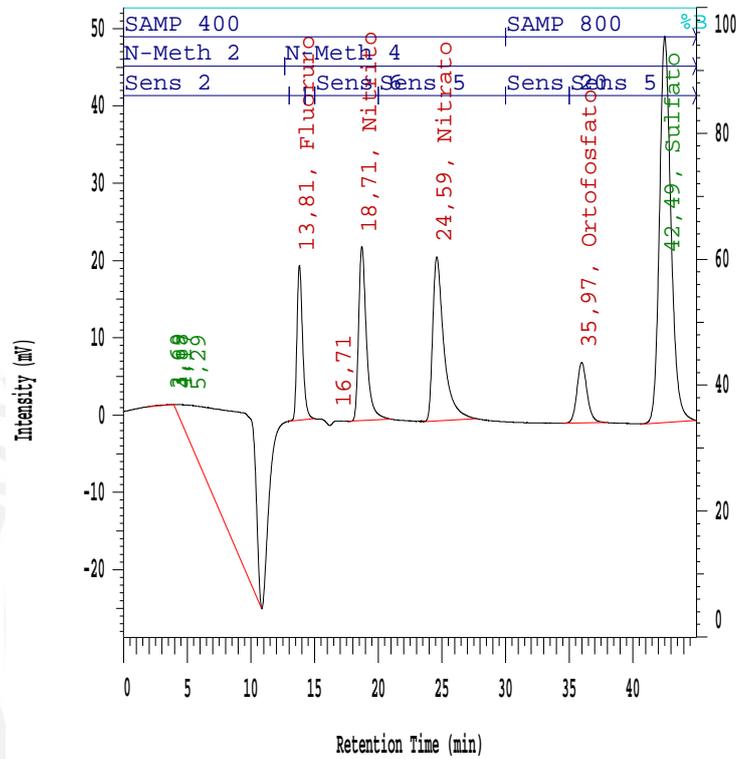


Figura 33. Cromatograma de estándares externos de aniones  $F^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  y  $SO_4^{2-}$ .

Tabla 26. Concentración de aniones en la muestra de estándares externos.

Anión	RT (min)	C (mg/L)
Fluoruro	13.81	0.3441
Nitrito	18.71	0.5144
Nitrato	24.59	0.4782
Ortofosfato	35.97	0.4562
<b>Sulfato</b>	<b>42.49</b>	<b>3.4082</b>

Blanco sin tratamiento:

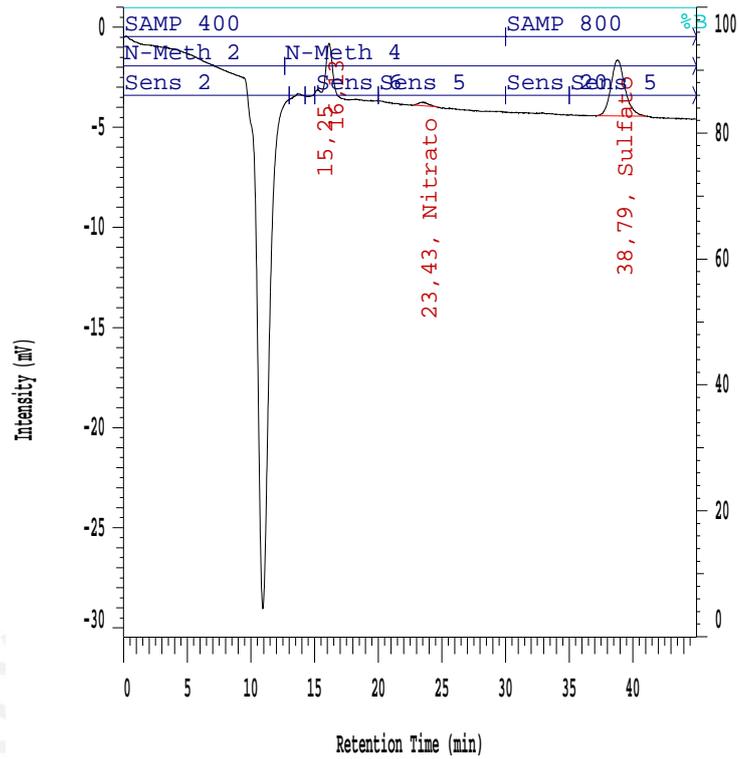


Figura 34. Cromatograma del blanco sin tratamiento.

Tabla 27. Concentración de  $SO_4^{2-}$  en el blanco sin tratamiento.

Anión	RT (min)	C (mg/L)
Fluoruro	0.00	0.0000
Nitrito	0.00	0.0000
Nitrato	23.43	0.0106
Ortofosfato	0.00	0.0000
<b>Sulfato</b>	<b>38.79</b>	<b>0.2396</b>

Muestra sin tratamiento:

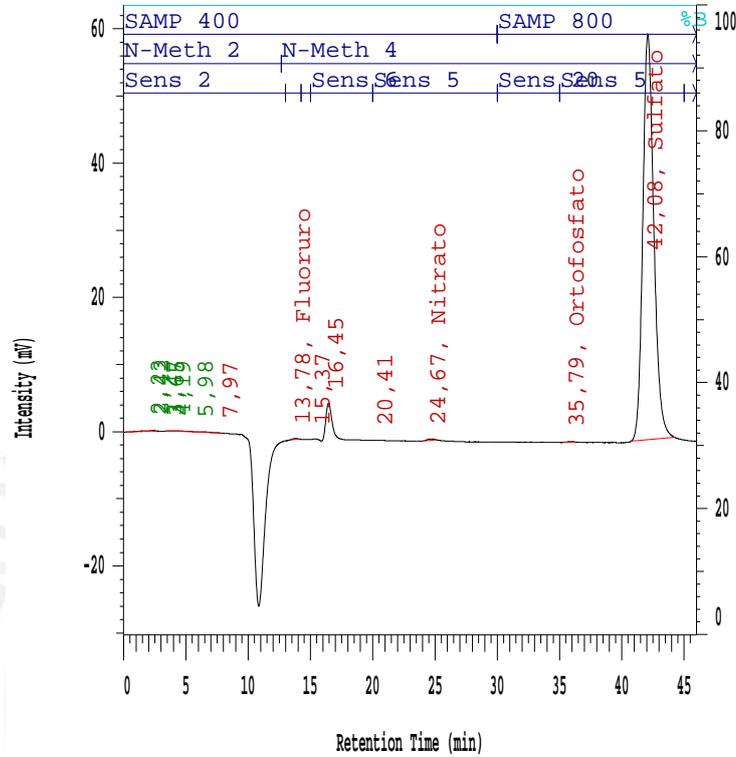


Figura 35. Cromatograma de la muestra sin tratamiento.

Tabla 28. Concentración de  $SO_4^{2-}$  en muestra sin tratamiento.

Anión	RT (min)	C (mg/L)
Fluoruro	13.78	0.0175
Nitrito	0.00	0.0000
Nitrato	24.67	0.0092
Ortofosfato	35.79	0.0319
<b>Sulfato</b>	<b>42.08</b>	<b>4.0019</b>

Blanco con tratamiento

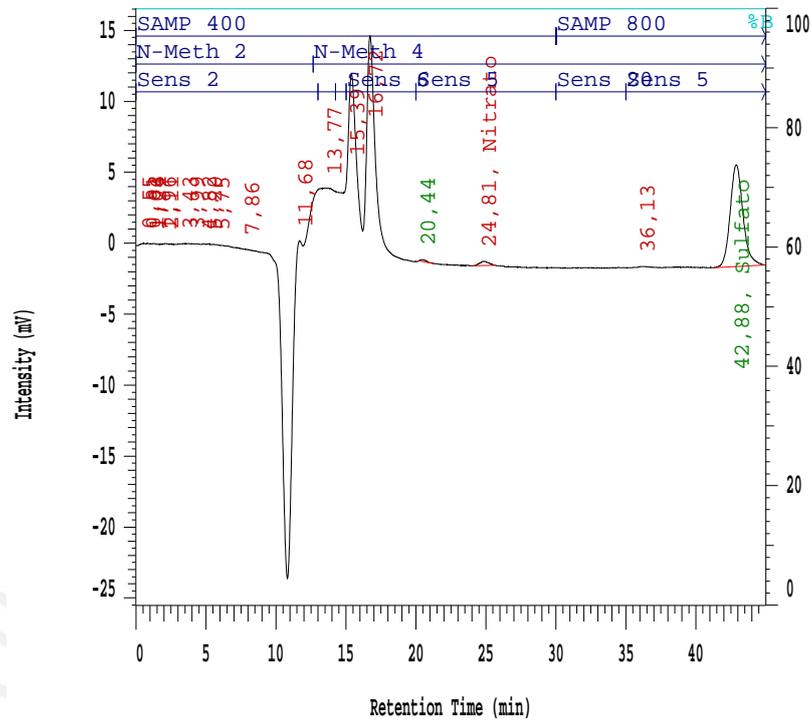


Figura 36. Cromatograma del blanco con tratamiento.

Tabla 29. Concentración de  $SO_4^{2-}$  en el blanco con tratamiento.

Anión	RT (min)	C (mg/L)
Fluoruro	0.00	0.0000
Nitrito	0.00	0.0000
Nitrato	24.81	0.0116
Ortofosfato	0.00	0.0000
<b>Sulfato</b>	<b>42.88</b>	<b>0.5209</b>

Muestra con tratamiento

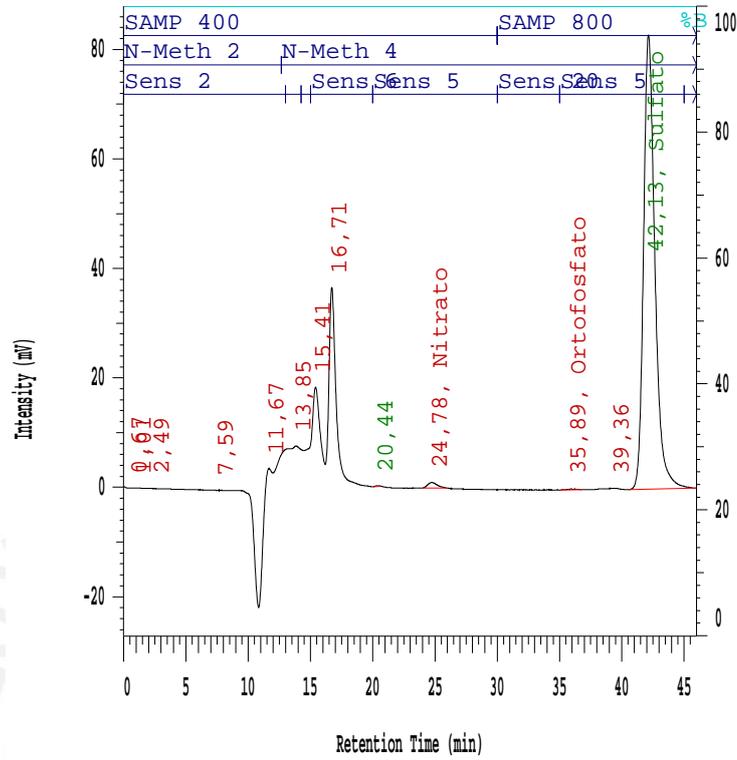


Figura 37. Cromatograma de la muestra con tratamiento.

Tabla 30. Concentración de  $SO_4^{2-}$  en la muestra con tratamiento.

Anión	RT (min)	C (mg/L)
Fluoruro	0.00	0.0000
Nitrito	0.00	0.0000
Nitrato	24.78	0.0261
Ortofosfato	35.89	0.0351
<b>Sulfato</b>	<b>42.13</b>	<b>5.4916</b>

Tabla 31. Incremento de concentración de  $SO_4^{2-}$  debido a la degradación de LAS con el sistema  $H_2O_2/TiO_2/UV$

	Tipo de muestra	$SO_4^{2-}$ mg/L	$SO_4^{2-}$ neto mg/L	% de incremento
Sin tratamiento	Blanco	0.25	3.75	32.5
	Muestra	4.00		
Con tratamiento	Blanco	0.52	4.97	
	Muestra	5.49		



### 3.7. Subproductos

#### Muestra con tratamiento

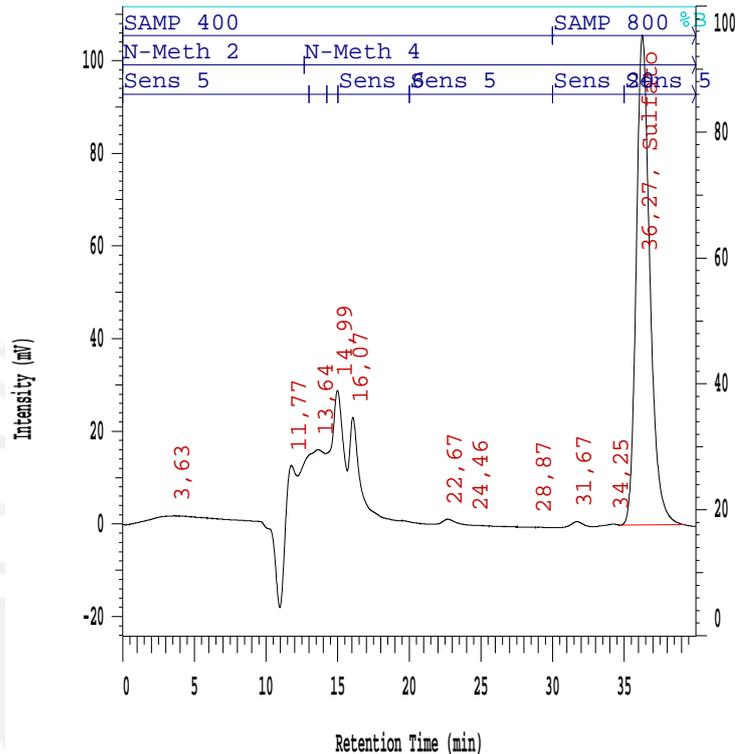


Figura 38. Cromatograma de la muestra con tratamiento para evaluar cualitativamente un subproducto, utilizando estándar interno.

El pico problema a evaluar es el que tiene un tiempo de retención de 16.07 minutos. Se observa además que tiene una intensidad aproximada de 20 mV.

Muestra con tratamiento y estándar interno de aniones  $CH_3COO^-$

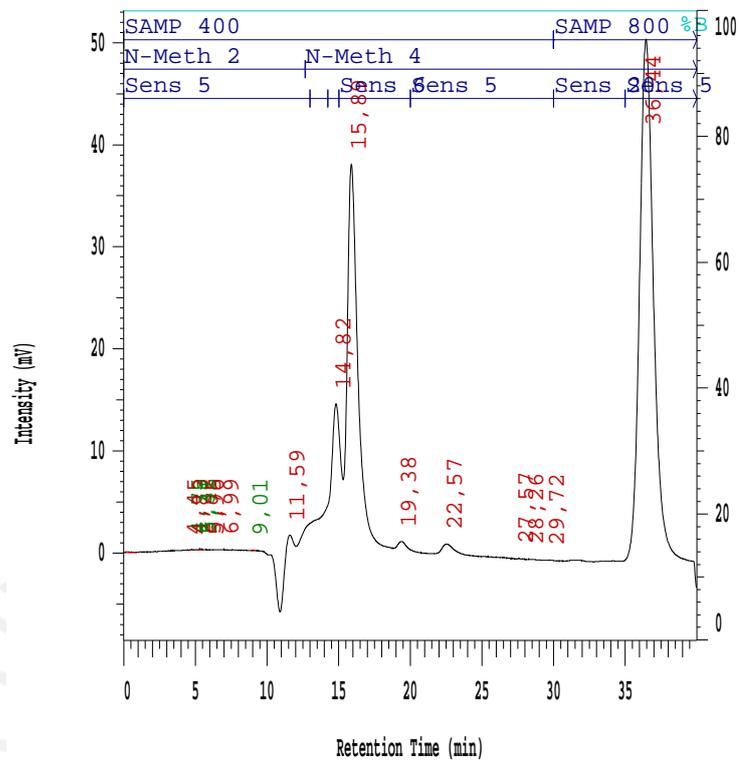


Figura 39. Cromatograma de la muestra con tratamiento más estándar interno de aniones  $CH_3COO^-$ .

El pico problema a evaluar es el que tiene un tiempo de retención de 15.89 y tiene una intensidad aproximada de 37 mV, cuando se introduce una dilución para que entre en el rango de intensidad. Al comparar con el pico a 16.07 min (20mV) de la Figura 38 se observa un claro incremento.

### 3.8. Bioensayos de toxicidad

#### Solución sin tratamiento:

EPA PROBIT ANALYSIS PROGRAM  
USED FOR CALCULATING LC/EC VALUES  
Version 1.5

#### TOXICIDAD DE LA SOLUCIÓN ST DE LAS

Conc.	Number Exposed	Number Resp.	Observed Proportion Responding	Proportion Responding Adjusted for Controls
6.2500	6	2	0.3333	0.3333
12.5000	6	5	0.8333	0.8333
25.0000	6	6	1.0000	1.0000
50.0000	6	6	1.0000	1.0000
100.0000	6	6	1.0000	1.0000

Chi - Square for Heterogeneity (calculated) = 0.051

Chi - Square for Heterogeneity (tabular value) = 7.815

#### TOXICIDAD DE LAS

Estimated LC/EC Values and Confidence Limits

Point	Exposure Conc.	Lower 95% Confidence Limits	Upper 95% Confidence Limits
LC/EC 1.00	2.634	0.000	4.928
LC/EC 50.00	<b>7.725</b>	1.818	12.418

## Solución con tratamiento

EPA PROBIT ANALYSIS PROGRAM  
USED FOR CALCULATING LC/EC VALUES  
Version 1.5

### TOXICIDAD DE LA SOLUCIÓN CT DE LAS

Conc.	Number Exposed	Number Resp.	Observed Proportion Responding	Proportion Responding Adjusted for Controls
6.2500	6	1	0.1667	0.1667
12.5000	6	3	0.5000	0.5000
25.0000	6	5	0.8333	0.8333
50.0000	6	6	1.0000	1.0000
100.0000	6	6	1.0000	1.0000

Chi - Square for Heterogeneity (calculated) = 0.158  
Chi - Square for Heterogeneity (tabular value) = 7.815

### TOXICIDAD CT LAS

Estimated LC/EC Values and Confidence Limits

Point	Exposure Conc.	Lower 95% Confidence Limits	Upper 95% Confidence Limits
LC/EC 1.00	2.701	0.099	5.583
LC/EC 50.00	<b>12.275</b>	6.372	19.935

Tabla 32. Toxicidad aguda ( $LC_{50}$  24 h) de los efluentes de LAS antes y después de tratamiento sobre *Daphnia magna*

	Organismos expuestos	Sin tratamiento		Con tratamiento	
		muertos	vivos	muertos	vivos
Control	6	0	6	0	6
6.25%	6	2	4	1	5
12.5%	6	5	1	3	3
25%	6	6	0	5	1
50%	6	6	0	6	0
100%	6	6	0	6	0
<b><math>LC_{50}</math> (24 h)</b>		<b>7.7%</b>		<b>12.3%</b>	

## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1. Construcción del sistema de tratamiento

La elaboración del catalizador se realizó mediante la impregnación del  $\text{TiO}_2$  variedad anatasa sobre la arena de cuarzo. Al realizar esta operación a temperaturas de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , el  $\text{TiO}_2$  variedad anatasa sufrió un proceso de transformación a la variedad rutilo. Por esta razón, se trabajó a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas y de esta forma se obtuvo un catalizador que contiene una cantidad de  $\text{TiO}_2$  variedad anatasa y variedad rutilo en proporciones 6:7. La caracterización de este catalizador se realizó con un difractograma de rayos X, se observa en la figura 16 que las dos variedades están presentes en la arena de cuarzo al comparar los ángulos de difracción de las sustancias puras con los ángulos de difracción del catalizador.

### 4.2. Contenido de LAS en el efluente de la PTAR de Carapongo

Al evaluar cualitativamente la presencia de detergentes en las Figuras 20 y 21 se observó la formación de espumas en algunas partes del canal de salida de la PTAR de Carapongo, que luego al evaluar en forma cuantitativa se determinó que la concentración de LAS en el efluente fue de  $0.6\text{ mg/L}$ , también, se debe considerar que el caudal de salida es de  $520\text{ L/s}$  lo que da una entrega al río Rímac de aproximadamente  $1.1\text{ kg/h}$  de LAS.

### 4.3. Pruebas de degradación

Las pruebas de degradación se llevaron a cabo en el sistema fotocatalítico de lecho fluidizado que contiene en total un volumen de  $500\text{ mL}$ , circulando a una velocidad de  $1.0\text{ L/h}$ , durante 8 horas. En promedio la solución estuvo en contacto con el catalizador y la luz UV un total de 90 minutos.

#### 4.3.1. Agente tensoactivo

Se observó que al degradar 500 mL de una solución del agente tensoactivo del detergente utilizando sólo la acción del catalizador  $TiO_2$  y la acción de la luz UV. Se obtuvo una degradación de 37%, que no es muy eficiente y requiere mayor tiempo de exposición, a fin de generar una mayor formación de radicales  $\bullet OH$ , que permitan oxidar a las moléculas de LAS.

#### 4.3.2. Presencia de peróxido de hidrógeno

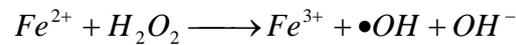
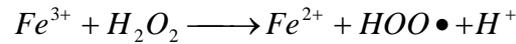
Con la finalidad de aumentar el porcentaje de degradación se adicionó a la solución 6 mg de  $H_2O_2$ , obteniéndose un mejor porcentaje de degradación que llega hasta un 82%. Esto es principalmente debido a que el peróxido aporta una mayor concentración de radicales  $\bullet OH$  que ayudan en el proceso degradativo de las moléculas de LAS.

#### 4.3.3. Influencia de aniones y cationes

Al evaluar la influencia de los aniones y cationes en el proceso degradativo de las moléculas de LAS, se observa en el caso de los aniones que la degradación es menor. Esto es debido principalmente a que los aniones compiten con la molécula orgánica por los huecos positivos ( $h^+$ ) que se forman en la superficie del catalizador, impidiendo de esta forma que se oxide la molécula orgánica contaminante. En el caso de los aniones  $SO_4^{2-}$  y  $Cl^-$  la eficiencia de la degradación (25% y 35%) es menor comparada con el  $CO_3^{2-}$  y el  $NO_3^-$  (46.4% y 51%) por tener mayor volumen y ocupar más sitios activos del fotocatalizador.

En el caso de  $Fe^{3+}$ , se usó el  $FeCl_3$  y se puede observar que la disminución en el proceso degradativo es menor que en el caso de los aniones. Esto se debe a que, por un lado, los iones  $Cl^-$  de esta sal compiten con la molécula por los huecos positivos ( $h^+$ ); por otro lado, el hierro actúa favoreciendo la descomposición del

peróxido en una reacción del tipo Fenton, lo que favorece la formación extra de radicales  $\bullet OH$ , que mejoran la degradación.



### Influencia de la mezcla cationes y aniones

Se observa que la acción combinada de los cationes y aniones provoca una disminución en el porcentaje de degradación intermedia entre los aniones y el catión  $Fe^{3+}$ .

#### 4.3.4. Muestra real

Al degradar las muestras ambientales, obtenidas de efluentes de lavanderías, detergente doméstico (Magia Blanca®) y detergente industrial (Blanca Nieve®), se obtuvo que la degradación en las condiciones planteadas de  $H_2O_2/TiO_2/UV$  presenta un comportamiento similar al del agente tensoactivo inicial, alcanzando un porcentaje de degradación del 43 % y 46% respectivamente. Estos valores son menores al obtenido por la molécula del tensoactivo, debido a que en el efluente están presentes otras moléculas orgánicas como las grasas que también deben estar degradándose y compitiendo con las moléculas de LAS.

### 4.4. Parámetros de evaluación de la degradación

#### 4.4.1. DQO

Al someter la muestra de la solución del agente tensoactivo del detergente al proceso de degradación se observó al final una disminución del 76.7% en el DQO. En las muestras reales también se presentaron comportamientos similares pero con menor disminución del DQO (58.8% para efluente doméstico y 53.2% para detergente industrial). Esto es debido a que las

grasas y otros componentes orgánicos propios de la suciedad de los materiales lavados también están siendo degradados.

#### 4.4.2. pH

La variación del pH permite observar cómo se va incrementando la acidez de la solución debido a la formación de ácidos, como el carbónico, sulfúrico, toluensulfónicos de cadena más corta, como parte de los productos mineralizados del agente tensoactivo del detergente. La disminución del pH se relaciona con el avance de la degradación de las moléculas de LAS.

#### 4.4.3. Concentración de $\text{CO}_2$

Para evaluar si la degradación del agente tensoactivo del detergente se lleva a cabo, se midió la variación del contenido de  $\text{CO}_2$  disuelto en la muestra. En esta determinación se consideró no airear la solución para evitar ingreso de  $\text{CO}_2$  atmosférico. Los resultados obtenidos muestran que parte de la molécula se está degradando y formando  $\text{CO}_2$ . Esto es posible debido a que la molécula posee carbonos primarios y secundarios en la cadena lo que facilita la degradación.

#### 4.4.4. Concentración de $\text{SO}_4^{2-}$

La determinación del contenido de sulfatos realizado por cromatografía líquida de intercambio aniónico, utilizando estándar externo, mostró que el nivel de sulfatos en la solución después del tratamiento se incrementa en un 32.5% lo que sugiere que parte de la molécula se ha degradado. El valor bajo, por el contrario, sugiere que la molécula todavía no ha sufrido un proceso de mineralización total.

### 4.5. Subproductos

Al observar el cromatograma obtenido por la cromatografía de intercambio aniónico, se detectó inicialmente la formación de un pico a un tiempo de retención (RT) de 16.07 min. De acuerdo a tablas (41) se estimó que se trataba de los aniones acetato, por lo que se realizó la cromatografía utilizando estándar interno de este anión. En el cromatograma se observó que el pico de RT = 15.89 min, correspondiente al  $CH_3COO^-$  obtenido anteriormente a 16.07 min, se incrementó en intensidad, por lo que se dedujo que se trata de los aniones  $CH_3COO^-$ . Esto concuerda con el mecanismo de degradación de la cadena carbonada del tensoactivo iniciada por el carbono primario.

#### 4.6. Bioensayos de toxicidad

Al evaluar la toxicidad de la solución del agente tensoactivo del detergente (17 mg/L), sobre *Daphnia magna* como organismo de prueba, se observó que  $LC_{50}$  es de 7.7%. Luego del tratamiento por 8 horas bajo las condiciones ya mencionadas anteriormente, se observó que la  $LC_{50}$  para este nuevo efluente es del 12.3%, que es menos tóxico. Se considera a la solución como efluente debido a que en el tratamiento se están formando y adicionando sustancias nuevas, convirtiendo a la solución en una mezcla de varios componentes. Por ello, el análisis estadístico se realiza con PROBIT, que es el programa adecuado para efluentes.

## 5. CONCLUSIONES

- La disminución de la absorbancia del par iónico formado entre la molécula de LAS con el azul de metileno, la disminución del DQO, el aumento de la concentración de los iones sulfato y el aumento del contenido de  $\text{CO}_2$  disuelto, demuestran que la concentración de las moléculas de LAS en las muestras preparadas y de detergentes comerciales, disminuyen por la degradación.
- La degradación de las moléculas de LAS en las muestras preparadas, logra alcanzar sólo el 37% con el sistema  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  evaluado por la variación del color del par iónico LAS - azul de metileno. La adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la solución mejora notablemente el porcentaje de degradación, alcanzando un 82%. Esto es debido al incremento de radicales  $\bullet\text{OH}$  en la solución.
- El contenido de aniones en la solución del tensoactivo afecta negativamente en la eficiencia de la degradación debido a la competencia con los radicales  $\bullet\text{OH}$  por los sitios activos del catalizador. Por el contrario, la influencia de  $\text{Fe}^{3+}$ , favorece la formación de radicales  $\bullet\text{OH}$ . En combinación, estos iones reducen la eficiencia del proceso degradativo, alcanzando solo una eficiencia de 54%.
- Las muestras de efluente doméstico y del tipo industrial presentaron menores valores de degradación. Estos valores menores se deben a que las muestras reales contienen moléculas de LAS, grasas provenientes del lavado y otros componentes orgánicos que compiten por los sitios activos en el catalizador y por los radicales  $\bullet\text{OH}$  formados.
- La disminución del valor del DQO, el incremento del  $\text{CO}_2$ , y el incremento de iones sulfatos, demuestran que la mineralización de la molécula de LAS se está realizando.

- El método fotocatalítico ensayado  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$  presenta buenos resultados de degradación bajo las condiciones propuestas (solución de 17 mg/L de LAS, exposición de 8 horas con 4 lámparas de 8 Watts cada una, 6 mg de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en un reactor de lecho fluidizado con 180 mg de catalizador  $\text{TiO}_2$  anatasa, impregnado sobre arena de cuarzo, recirculando a una velocidad de 1.0 L/h), para una mayor degradación de muestras con mayor concentración de contaminantes el tiempo de exposición y la intensidad de las lámparas UV deben ser mayores.
- El tratamiento permite una disminución de la toxicidad del efluente al ensayar sobre *Daphnia magna*, mostrando que es una buena técnica para mejorar las condiciones en la vida acuática y el medio ambiente.



## 6. RECOMENDACIONES

- Implementar una normativa que regule el contenido de LAS que debe tener un efluente, para poder ingresar a un cuerpo de agua.
- Evaluar el contenido de detergentes en las matrices agua y sedimento en el valle del Rímac y también en la zona de desembocadura.
- Probar el sistema con una intensidad de radiación UV mayor a 32 W, de esta forma se podría obtener mayor eficiencia en la degradación.
- Aplicar este sistema fotocatalítico de degradación para la descontaminación de sustancias como colorantes, grasas, pesticidas, y otros de naturaleza orgánica.
- Continuar la investigación sobre la degradación de los detergentes a nivel de planta piloto para observar el comportamiento de este sistema.
- Evaluar otros subproductos que se generan al degradarse las moléculas de LAS de los detergentes, y determinar la toxicidad de estos sobre organismos vivos como las daphnias.
- Evaluar la toxicidad de los aditivos de los detergentes, y el efecto que tienen en el proceso de degradación.
- Evaluar el porcentaje de degradación de las moléculas de LAS utilizando el sistema de degradación fotocatalítica UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> cuando se trabaja con un efluente de aguas residuales municipales sin tratamiento.
- Determinar el grado de bioconcentración de LAS sobre especies dulceacuícola nativas del valle del río Rímac.
- Realizar mayores estudios genotóxicos, carcinogénicos, y mutagénicos, a nivel de disruptores endocrinos ocasionados por los detergentes sobre organismos dulceacuícolas.

- Evaluar la influencia de la temperatura sobre el proceso de degradación de LAS.



## 7. BIBLIOGRAFIA

1. Banco Interamericano de Desarrollo; Recursos Mundiales 2002 La guía global del planeta, Editorial Ecoespaña, Madrid, 2002, 105 – 121.
2. EPA. <http://www.epa.gov/scipoly/oscpendo/index.htm> 16 de enero, 2004.
3. Código del Medio Ambiente y los Recursos Naturales, Capítulo I, artículo 1º, inciso 5. Decreto Legislativo N° 613 Lima Perú 1990.
4. Ley General de Aguas D.S. N° 261-69-AP. <http://www.cepes.org.pe/legisla/aguas/reglamentos/ds-261-69-ap.html> 16 de febrero, 2004
5. Tolls, J.; Haller, M.; Sienen, W.; Sjim, D.T.; Environmental Science and Technology 34, 304 - 310 (2000).
6. Gonzales-Mazo Forja, J.M.; Environmental Science and Technology, 32, 1636 – 1641 (1998).
7. Kruger, C.; Field, J.; Analytical Chemistry, 67, 3363 – 3366 (1995).
8. Manahan S.; Environmental Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition New York, 195 – 196 (1994).
9. Kruger, C.; Radakovic, K.; Sawyer, T.; Barber, L.; Smith, R.; Field, J.; Environmental Science and Technology 32, 3954 – 3961 (1998).
10. Eichhorn, P.; Flavier, M.; Paje, M.; Knepper, T. The Science of the Total Environment 269, 75 – 85 (2001).
11. Karel Verschueren, Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 3<sup>rd</sup> Edition, Van Norstrand Reinhold, New York, 902 – 903 (1996).
12. Tabor, Ch. F.; Barber, H.B. Environmental Science and Technology 30, 161 – 171 (1996).
13. Roberts, D. W. Commun. J. Comité Español Deterg., 20, 35 – 43 (1989).

14. Kimerle, R.A. Tenside, Surfactants, Deterg., 26, 169 – 176 (1989).
15. INEI, <http://inei.gob.pe/biblioineipub/bancopub/Est/Lib0004/Lima.htm> 13 de febrero 2004.
16. SEDAPAL, [http://www.sedapal.com.pe/erdf/d\\_cpgo.htm](http://www.sedapal.com.pe/erdf/d_cpgo.htm) 13 de febrero, 2004.
17. Tolls, J.; Haller, M.; Ilja, de Graaf.; Thijssen, M.A.; Sjim, D.T.; Environmental Science and Technology 31, 3426 – 3431 (1997).
18. Field, J.A.; Miller, D. J.; Field, T. M.; Hawthorne, S. B; Giger, W.; Analytical Chemistry, 64, 3161 – 3167 (1992).
19. ONU, [www.onu.org/Agenda/días/otros.htm](http://www.onu.org/Agenda/días/otros.htm) 19 de Febrero, 2004.
20. INEI Perú Sistema Nacional de Estadística “Perú Compendio Estadístico 2000”, Edit. INEI, páginas 61, 82, 297 -298 (2000).
21. Ramalho R. S.; Tratamiento de Aguas Residuales, Editorial Reverte, Barcelona, 91 – 154 (1996).
22. Yañez F. Lagunas de Estabilización Edit. Monsalve, Cuenca, 11 – 18 (1993).
23. Fujishima, A.; Rao, T.; Tryc, D.; Journal of Photochemistry and Photobiology 1, 1 – 21 (2000).
24. CYTED, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis heterogénea, <http://www.cnea.gov.ar/ambiental/cyted>. Capítulo 4. 79 – 101, 16 de enero, 2004.
25. Lindner, M.; Bahenemen, D. W.; Hirthe, B.; Griebler, W. D.; ASME Journal of Solar Energy Engineering, 19 – 24 (1995).
26. Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Journal Phys. Chem. B, 104, 4934 -4938 (2000).

27. Retzsova, T.; Chang, C.; Koresh, J.; Idriss, H.; Journal of Catalysis, 185, 223 – 235 (1999).
28. Park, N.; Van de Lagemaat, J, Frank A.; J. Phys. Chem. B, 104, 8989 – 8994 (2000).
29. Sclafani, A.; Hermann, J.M.; Journal Phys. Chem., 100: 32, 13655 - 13661 (1996).
30. Ince, S.; Bolton, J.; Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2, 442 - 448 (1997).
31. Bolton, J.; Valladares, J.; Zanin, J.; Journal of Advanced Oxidation Technologies, 3, 174 - 181 (1998).
32. Liao, Ch. Gurol, M.; Environmental Science and Technology, 29, 3007 - 3014 (1995).
33. Haarstrick, A.; Kuy, O.; Heinzle, E.; Environmental Science and Technology, 30, 817 – 824 (1996).
34. Assink, J.; Slaager, J.; Journal of Advanced Oxidation Technologies. 3, 138 – 144 (1998).
35. Sano, T.; Negishi, N.; Mas, D.; Takeuchi K.; Journal of Catalysis 194, 71 – 79 (2000).
36. Morrison, C.; Bandara, J.; Kiwi, J.; Journal of Advanced Oxidation Technologies, 1, 160 – 169 (1996).
37. Ho, T.; Bolton, J.; Lipcznska-Kochany, E.; Journal of Advanced Oxidation Technologies, 1, 170 – 178 (1996).
38. USP-Brasil, Radiación Solar <http://quimica.fe.usp.br/global/ca3/f2b.gif> 19 de febrero, 2004.
39. Greenberg, A.E.; Clesceri, L.S.; Eaton, A.D. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water 18<sup>th</sup> Edition 1998.

40. Determination of Inorganic Anions By Ion Chromatography, EPA Method 300.0 Revision 2.2.1999.
41. Instruction Manual: Polyspher IC AN-S, Anion Chromatography Column For Suppressor Technology. páginas 2 y 3.
42. American Society for Testing Materials. 1988. Standard guide for conducting renewal life-cycle toxicity test with *Daphnia magna* (designation: E 1193-87).
43. Users guide PROBIT program version 1.5 Ecological Monitoring Research Division Environmental Monitoring Systems laboratory U. S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio 45268



