



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Factibilidad de la oxidación de materia orgánica con clinoptilolita dopada con hierro y peróxido de hidrógeno en un sistema Fenton

Proyecto de Integración en Ingeniería Química I

Presenta:

Sofía Hernández Ramírez

208204650

Asesores:

Dra. Maribel Velasco Pérez

M. en C. I. Abelardo González Aragón

Marzo 2014

RESUMEN

La clinoptilolita es una zeolita natural abundante y un recurso de bajo costo, en las últimas décadas ha sido estudiado ampliamente para ser utilizada como adsorbente en la separación y procesos de purificación de agua y aguas residuales. En este proyecto se estudió la factibilidad de la oxidación de materia orgánica (medido a través de la disminución de DQO) de las aguas residuales provenientes de la Planta Piloto de Tratamiento de Aguas Residuales (PPTAR) de la UAM-A con clinoptilolita dopada con hierro y peróxido de hidrógeno en un sistema Fenton en columnas de vidrio prototipo y un sistema de microbombeo. Se tuvo como prueba testigo clinoptilolita sin dopar y peróxido de hidrógeno.

La zeolita natural clinoptilolita utilizada proveniente de una mina de San Luis Potosí, se le realizó una caracterización antes y después del proceso de oxidación Fenton para conocer cualitativamente su composición y estructura por los métodos de espectroscopia de rayos X (EDS) y área superficial específica (S_{BET}). La concentración del hierro aumentó del 0.56% al 9.75% en peso después de doparla.

Se caracterizó el agua residual antes y después de la aplicación del proceso, con los datos obtenidos de DQO oxidada se realizó la determinación de la eficiencia de oxidación, dependiendo de la dosis suministrada en línea de peróxido de hidrógeno en el proceso: dosis baja (33.69 mg/L) y dosis alta (336.99 mg/L).

Los resultados de la oxidación de materia orgánica, muestran que el proceso Fenton aplicado a concentraciones bajas de peróxido de hidrógeno tiene mejores eficiencias de oxidación, las cuales fluctúan entre 4.07% y 43.94%, comparativamente con la dosis alta que fueron de entre 2.75% y 21.10%. Aplicando el proceso en el que solamente la columna contiene clinoptilolita sin dopar y concentraciones bajas de peróxido de hidrógeno en línea (testigo), las eficiencias de oxidación fueron alrededor del 75%.

De esta manera la oxidación de materia orgánica en términos de mg de DQO oxidados/mg de peróxido de hidrógeno alimentado, fue mayor en el testigo con valores de 6.94 comparativamente con 1.01 mg de DQO/mg H_2O_2 alimentado en el proceso a dosis bajas de peróxido de hidrógeno.

A mis padres y hermanos por su amor y apoyo infinito

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis asesores la Dra. Maribel Velasco Pérez, la M. en C. Margarita Beltrán Villavicencio y al M. en C. I. Abelardo González Aragón por su paciencia, dedicación, apoyo y enseñanza.

A todos mis amigos y al personal de la planta piloto de tratamiento de aguas residuales por su apoyo, ayuda y enseñanza para la elaboración de este proyecto terminal.

Al profesor Alejandro León Galicia por su confianza, apoyo y amistad.

A la Dra. Ana Marisela Maubert Franco por su apoyo y enseñanza.

A los amigos que siempre han estado incondicionalmente conmigo.

Al M. en I. Israel Labastida Núñez por su apoyo.

CONTENIDO

RESUMEN.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	iii
CONTENIDO	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABLAS	viii
1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1 Antecedentes	10
1.2 Justificación.....	15
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo general	16
2.2 Objetivos específicos	16
3. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.....	17
3.1 Agua residual	17
3.1.1 Agua residual en México	19
3.2 Tratamiento de aguas residuales	20
3.2.1 Procesos de oxidación clásicos	22
3.2.2 Procesos de oxidación avanzados	23
3.3 Zeolitas.....	27
3.3.1 Estructura y propiedades de las zeolitas	27
3.3.2 Diversidad de zeolitas naturales	31
3.3.3 Zeolita natural clinoptilolita	34
3.3.4 Aplicaciones industriales	36
3.3.5 Zeolitas modificadas para el tratamiento de aguas residuales	38
4. METODOLOGÍA	41
4.1 Tren de tratamiento en la PPTAR	42

4.2 Preparación de la zeolita dopada	43
4.3 Caracterización de la zeolita	45
4.4 Instalación del sistema Fenton heterogéneo	45
4.5 Diseño de experimentos.....	48
4.6 Evaluación de la eficiencia de oxidación	49
4.7 Análisis estadístico	49
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
5.1 Caracterización de la zeolita	50
5.1.1 Caracterización por espectroscopia de rayos X (EDS)	50
5.1.2 Caracterización por área superficial específica (S_{BET})	53
5.2 Caracterización del agua.....	55
5.3 Oxidación de la DQO por el proceso de Fenton.....	60
5.4 Eficiencia en el proceso de oxidación Fenton	62
5.5 Oxidación de DQO por peróxido de hidrógeno alimentado	64
5.6 Comparación de las eficiencias de oxidación de materia orgánica evaluadas en la PPTAR de la UAM-A.....	67
6. CONCLUSIONES	70
7. BIBLIOGRAFÍA.....	72
ANEXO	77
Anexo A. Preparación del peróxido de hidrógeno	77
Anexo B. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en aguas residuales y residuales tratadas de la PPTAR	79
Anexo C. Resultados de la determinación de DQO en el proceso de oxidación.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura química de las zeolitas. Unidades tetraédricas que contiene un átomo de Si o Al, rodeados por 4 átomos de O que se unen compartiendo vértices, formando estructura cuadradas o hexagonales (Terkim, 2009).....	13
Figura 3.1 Caudal de aguas residuales municipales tratadas (m ³ /s) (CONAGUA, 2012a).....	20
Figura 3.2 Diagrama general de tratamiento de aguas residuales	21
Figura 3.3 Esquema de la estructura tetraédrica de las zeolitas (Delgado, 2010).....	28
Figura 3.4 Estructura de la clinoptilolita (Hernández <i>et al.</i> , 2010).....	35
Figura 4.1 Diagrama de flujo de actividades.....	41
Figura 4.2 Diagrama general del tratamiento fisicoquímico de la PPTAR	42
Figura 4.3 Columnas de filtración de la PPTAR.....	43
Figura 4.4 Clinoptilolita después de la molienda y el tamizado.....	43
Figura 4.5 Clinoptilolita con la solución de Fe.....	44
Figura 4.6 Clinoptilolita después de doparla con Fe	44
Figura 4.7 Sistema Fenton heterogéneo.....	46
Figura 4.8 Columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro.....	46
Figura 4.9 Sistema de microbombeo	47
Figura 4.10 Bomba peristáltica	47
Figura 5.1 Estructura de la clinoptilolita natural del estado de SLP por medio de microscopía de barrido EDS a una ampliación de 1,000 X	50
Figura 5.2 Estructura de clinoptilolita dopada con hierro por medio de microscopía EDS a una ampliación de 1,000 x	51
Figura 5.3 Composición de la clinoptilolita antes de doparla con hierro	51
Figura 5.4 Composición de la clinoptilolita dopada con Fe	52
Figura 5.5 Isoterma de adsorción y desorción de la clinoptilolita antes de doparla con hierro.....	53
Figura 5.6 Isoterma de adsorción y desorción de la clinoptilolita dopada con hierro	54
Figura 5.7 Oxidación de DQO en la columna con clinoptilolita sin dopar y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno (testigo)	60
Figura 5.8 Oxidación de la DQO en el proceso Fenton con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno	61

Figura 5.9 Oxidación de la DQO para el proceso Fenton con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 336.99 mg/L ppm de peróxido de hidrógeno	61
Figura 5.10 Eficiencia de oxidación de materia orgánica en la columna con clinoptilolita sin dopar y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno (testigo)	62
Figura 5.11 Eficiencia de oxidación de materia orgánica en la columna con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno.....	63
Figura 5.12 Eficiencia de oxidación de materia orgánica en el proceso Fenton con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno.....	63
Figura 5.13 Oxidación de la DQO por peróxido de hidrógeno alimentado en la columna con clinoptilolita sin dopar y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno (testigo)	65
Figura 5.14 Oxidación de la DQO por peróxido de hidrógeno alimentado para la columna con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno	65
Figura 5.15 Oxidación de la DQO por peróxido de hidrógeno alimentado en la columna con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno.....	66
Figura 5.16 Configuraciones A y B de los procesos de oxidación (Vaquero <i>et al.</i> , 2014).....	68
Figura 5.17 Oxidación Eficiencia de Materia Orgánica (configuración A Fenton (FA), foto-Fenton configuración A (UVFA), foto-Fenton configuración B (UVFB), peróxido de foto-hidrógeno (UVP) o el peróxido de hidrógeno (P)), el flujo de aguas residuales (30 l / min (WL) o 45 l / min (WH)) y la concentración de peróxido de hidrógeno (40 mg / l (PL) o 80 mg / l (PH)) (Vaquero <i>et al.</i> , 2014).....	69

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Aplicación de las zeolitas para el tratamiento de agua y agua residual (Wang <i>et al.</i> , 2010).....	14
Tabla 3.1 Descargas de aguas residuales municipales y no municipales (CONAGUA, 2012a)	19
Tabla 3.2 Potenciales óxido reducción de algunos agentes oxidantes (Muñoz, 2011).....	24
Tabla 3.3 Clasificación de los procesos de oxidación avanzados (Ortiz, 2009).....	24
Tabla 3.4 Propiedades generales de las zeolitas (Flores, 2009)	29
Tabla 3.5 Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de poros (López <i>et al.</i> , 2010)	31
Tabla 3.6 Clasificación de algunas zeolitas naturales (Wang <i>et al.</i> , 2010)	32
Tabla 3.7 Diversidad de zeolitas en los estados de la República Mexicana (Ostrooumov, 2008).....	33
Tabla 3.8 Aplicación de las zeolitas en la separación y purificación de compuestos (Delgado, 2010).....	37
Tabla 3.9 Aplicación y resultados de las zeolitas para el tratamiento de aguas residuales	39
Tabla 4.1 Métodos para la caracterización de la zeolita antes y después de doparla con Fe	45
Tabla 4.2 Parámetros y técnicas utilizadas para la caracterización del agua residual	49
Tabla 5.1 Composición en porcentaje elemento de la clinoptilolita antes de doparla con hierro	52
Tabla 5.2 Composición en porcentaje elemento de la clinoptilolita dopada con hierro	52
Tabla 5.3 Parámetros de adsorción de la clinoptilolita.....	54
Tabla 5.4 Parámetros fisicoquímicos del agua residual inicial.....	56
Tabla 5.5 Parámetros fisicoquímicos del agua tratada de la columna del testigo (clinoptilolita sin dopar) y una concentración a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno	57
Tabla 5.6 Parámetros fisicoquímicos del agua tratada con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno	58
Tabla 5.7 Parámetros fisicoquímicos del agua tratada con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración a 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno	59
Tabla 5.8 Condiciones experimentales para los procesos de oxidación realizados en la PPTAR anteriormente (Vaquero <i>et al.</i> , 2014)	67

Tabla A1 Determinación de la oxidación DQO a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno en la columna con clinoptilolita sin dopar (testigo)	83
Tabla A2 Determinación de la eficiencia de oxidación a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno en la columna con clinoptilolita sin dopar (testigo).....	84
Tabla A3 Determinación de los mg de oxidación DQO por mg de peróxido alimentado a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno en la columna con clinoptilolita sin dopar (testigo)	85
Tabla A4 Determinación de la oxidación DQO a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando una columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro	86
Tabla A5 Determinación de la eficiencia de oxidación a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando una columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro	87
Tabla A6 Determinación de los mg de oxidación DQO por mg de peróxido alimentado oxidación a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando una columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro	88
Tabla A7 Determinación de la oxidación DQO a 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando una columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro	89
Tabla A8 Determinación de la eficiencia de oxidación a 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando una columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro	90
Tabla A9 Determinación de los mg de oxidación DQO por mg de peróxido alimentado a 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando una columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro	91

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Las aguas que llevan elementos extraños por causas naturales a través de su ciclo, o bien, provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarios, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas se definen como aguas residuales (SE, 2001).

Las descargas de aguas residuales se clasifican en municipales e industriales. Las primeras corresponden a los sistemas de alcantarillado municipales urbanos y rurales. Las segundas se caracterizan por la gran cantidad de efluentes que contienen mayor toxicidad, mal olor y color. Éstas últimas, se descargan directamente a los cuerpos receptores de propiedad nacional, como es el caso de la industria autoabastecida (CONAGUA, 2012a).

En el 2011, las 2,289 plantas municipales de tratamiento de agua residual, tenían una capacidad instalada de 137.082 m³/s y trataban un caudal de 97.64 m³/s, permitiendo así, alcanzar una cobertura del 52.27% de tratamiento de aguas residuales generadas y colectadas en los sistemas municipales de alcantarillado del país (CONAGUA, 2012b).

Los principales procesos de tratamiento en estas plantas fueron (CONAGUA, 2012b):

- Lodos activados
- Lagunas de estabilización
- Zanjas de oxidación
- Filtros biológicos
- Dual
- Primario avanzado
- Lagunas aireadas
- RAFA o UASB

El reúso de agua residual tratada es una alternativa para fomentar el uso sustentable de este recurso. En este contexto, existe la necesidad de desarrollar tecnologías para que el agua residual tratada alcance la calidad necesaria de acuerdo a su uso.

Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los procesos de oxidación avanzada (POA), son atractivos para el tratamiento de aguas residuales porque tienen la capacidad de degradar completamente y convertir en productos inocuos y/o biodegradables un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos. La mayoría de los POA se basan en la generación *in situ* de radicales hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$), los cuales reaccionan rápidamente y en forma no selectiva debido a su gran capacidad oxidante (Ortiz, 2009).

El radical hidroxilo puede ser generado por medios fotoquímicos o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. En algunos POA se utilizan reductores químicos que permiten tratar contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como algunos iones metálicos o compuestos halogenados (Domènech *et al.*, 2001).

Los POA presentan numerosas ventajas sobre los métodos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas (Ortiz, 2009):

- Mineralizan completamente la mayoría de los contaminantes orgánicos, o los transforman en contaminantes inocuos
- En general no producen residuos peligrosos que requieran tratamiento posterior
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada
- Eliminan efectos sobre la salud de los desinfectantes y los oxidantes residuales
- Pueden disminuir la concentración de compuestos indeseables generados por otros métodos de purificación si son utilizados como procesos de post-tratamiento

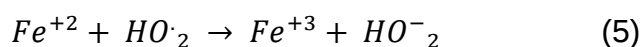
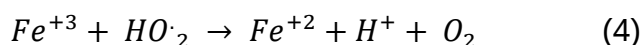
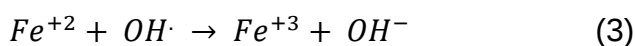
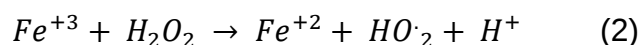
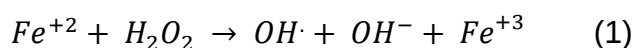
Reacciones Fenton

Estas reacciones pertenecen a los POA, pues involucran la generación de radicales hidroxilo. Fueron descubiertas por H. J. H. Fenton hace más de un siglo cuando agregando simultáneamente un catalizador de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno oxidó numerosas moléculas orgánicas en solución acuosa. Esta reacción se puede llevar a cabo en

rangos ácidos de pH, sin necesidad de recurrir a altas presiones o temperaturas y con equipo convencional (Ortiz, 2009).

Actualmente se sabe que la reacción Fenton involucra un gran número de intermediarios y reacciones elementales (Ortiz, 2009). Investigaciones recientes, han permitido ratificar que el agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo OH•.

El proceso Fenton consiste en agregar al efluente una cantidad determinada de peróxido de hidrógeno y de ion ferroso, el cual se puede obtener de distintas sales, que reaccionan posteriormente con el contaminante orgánico para degradarlo. Se puede dividir en dos etapas de producción de radicales hidroxilo. La primera se denomina Fe^{2+}/H_2O_2 y la segunda se denomina Fe^{3+}/H_2O_2 , donde la oxidación es más lenta que la primera. El mecanismo de reacción por el método Fenton es el siguiente (Muñoz, 2011).



Después de la adicción de ambos reactivos, el H_2O_2 se descompone y se forman los OH•, como se muestra en la reacción (1). Esta reacción es rápida, pero un exceso de iones Fe^{+2} puede producir atrapamientos de los radicales hidroxilos, como lo muestra la reacción improductiva (3). A su vez, el Fe^{+3} puede ser regenerado mediante las ecuaciones (2) y (4), pero estas reacciones son muy lentas, siendo este el mayor problema para mantener la cadena redox.

Las zeolitas

Las zeolitas son la familia de minerales aluminosilicatos cristalinos. La primera zeolita la descubrió Cronstedt, un minerólogo sueco, en 1756 dándoles este nombre de origen griego que en español significa “piedras hirviendo”: el término hace referencia a la producción de vapor de agua cuando la roca se calienta (Vizcaino, 1998).

La clinoptilolita se formó por la desvitrificación de ceniza volcánica en lagos o aguas marinas hace millones de años, su fórmula química es $\text{Na}_2 (\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tiene una estructura similar a una jaula formada por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos por átomos de oxígeno compartidos como se muestra en la figura 1.1 (Vizcaino, 1998).

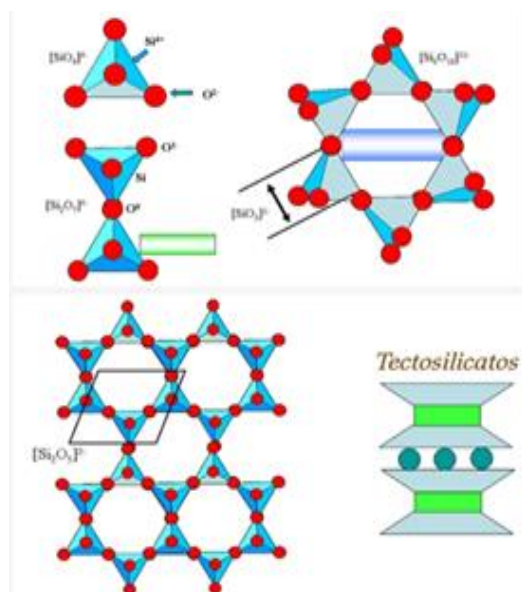


Figura 1.1 Estructura química de las zeolitas. Unidades tetraédricas que contiene un átomo de Si o Al, rodeados por 4 átomos de O que se unen compartiendo vértices, formando estructura cuadradas o hexagonales (Terkim, 2009).

Las cargas negativas de las unidades de AlO_4 se equilibran con la presencia de cationes intercambiables, notablemente calcio, magnesio, sodio, potasio y hierro (Vizcaino, 1998).

La clinoptilolita es la zeolita natural más abundante y se utiliza ampliamente para limpiar desechos radiactivos líquidos, en la purificación de aguas de efluentes industriales, además sus propiedades adsorción también permiten su utilización en la adsorción de gases contaminantes, intercambio iónico y en separación de hidrocarburos (Obregón, 2005).

Aplicación de zeolitas naturales para el tratamiento de aguas

Las zeolitas son uno de los mejores sistemas de filtración natural que existen para el tratamiento de agua. Éstas están cargadas negativamente de forma natural, por lo que pueden adsorber cationes, metales pesados, amoníaco y colorantes. Sin embargo, estos materiales no son buenos para la adsorción de compuestos orgánicos (Wang *et al.*, 2010).

En la tabla 1.1 se muestra las diferentes aplicaciones de las zeolitas para la eliminación de diversos contaminantes del agua y agua residual.

Tabla 1.1 Aplicación de las zeolitas para el tratamiento de agua y agua residual (Wang *et al.*, 2010).

Contaminante	Característica	Aplicación
Amonio	Provoca una disminución aguda de oxígeno disuelto y toxicidad evidente en organismos acuáticos.	La eliminación de iones de amonio a partir de soluciones acuosas usando clinoptilolita y bentonita.
Iones de metales pesados	La mayoría de estos metales pesados presentes en las aguas contaminadas incluyen Hg, Pb, Ag, Cu, Cd, Cr, Zn, Ni, Co y Mn.	Clinoptilolita natural fue modificada con hierro para la eliminación de Mn^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} mediante adsorción.
Aniones inorgánicos	Aniones inorgánicos contienen varios iones de ácido, algunos metaloides y aniones metálicos. Los iones de ácido tales como NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , ClO_4^- , CN^- están presentes en las aguas residuales.	Eliminación de aniones utilizando zeolitas naturales puede ser alcanzada por zeolitas sometidas a intercambio iónico.
Colorantes	Los tintes son importantes contaminantes en aguas residuales, tienen origen principalmente en las industrias textil, artes gráficas y alimentos.	A partir de investigaciones, se encontró que las zeolitas naturales son eficaces para la adsorción del colorante catiónico.

1.2 Justificación

La creciente demanda de la sociedad por recursos hídricos, se ha materializado en regulaciones cada vez más estrictas para las descargas de agua residual y ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de depuración como es el caso de los procesos de oxidación avanzada (POA).

En la Planta Piloto de Tratamiento de aguas Residuales (PPTAR) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco (UAM-A) se ha estudiado ampliamente el proceso Fenton con un catalizador de virutas de hierro, un residuo de la industria metalmecánica. Sin embargo, los resultados indican que hay una gran variabilidad en la eficiencia de oxidación de materia orgánica. Por lo que en este trabajo, se evaluará a nivel laboratorio la oxidación de materia orgánica en un sistema Fenton con un catalizador de clinoptilolita y hierro. Se seleccionó la clinoptilolita porque es una de las zeolitas naturales más abundantes y se ha utilizado con éxito en el tratamiento de aguas industriales y residuales. En México, los depósitos de zeolitas más estudiados y posiblemente de mayor importancia están en: Municipio Laollaga, Oaxaca con 15,120,000 Ton (clinoptilolita, mordenita); El Cajón, Sonora con 10,000,000 Ton (clinoptilolita); Agua Prieta, Sonora con 3,000,000 Ton (erionita); El Chap Ben y San Luis Potosí con 2,708,000 Ton (clinoptilolita) (Ostrooumov, 2008).

La zeolita se utilizará como soporte para el hierro porque es un mal adsorbente para compuestos orgánicos, pero adsorbe bien los cationes (Wang *et al.*, 2010). Los radicales hidroxilo, necesarios para la oxidación de la materia orgánica, se producirán cuando el hierro se ponga en contacto con peróxido de hidrógeno. En este trabajo, se determinarán las condiciones necesarias para evaluar el funcionamiento de este catalizador en el tren de tratamiento de la PPTAR.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Evaluar la factibilidad de oxidación de materia orgánica en un sistema Fenton por lotes utilizando clinoptilolita dopada con hierro como catalizador

2.2 Objetivos específicos

Determinar los parámetros de diseño para un sistema Fenton de oxidación de materia orgánica.

Evaluar la eficiencia de oxidación de materia orgánica con clinoptilolita dopada con hierro y peróxido de hidrógeno en un sistema Fenton.

Comparar la oxidación de materia orgánica con clinoptilolita dopada con hierro y peróxido de hidrógeno con otros métodos de oxidación utilizados en la Planta Piloto de Tratamiento de Aguas Residuales (PPTAR) de la UAM-Azcapotzalco.

3. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

En esta sección se presenta las definiciones de agua residual y de algunos parámetros que ayudan a determinar la calidad de ésta. También se muestran algunas características del agua residual en México. Después, se introducen los tratamientos convencionales, los procesos de oxidación clásicos y los de oxidación avanzada para el agua residual. Finalmente se presentan las propiedades y estructuras de las zeolitas, así como su aplicación reciente como adsorbentes en el tratamiento de aguas industriales y residuales.

3.1 Agua residual

Las aguas residuales son aquellas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarios, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas (SE, 2001).

Las descargas de aguas residuales se clasifican en:

- **Municipales:** las aguas residuales que corresponden a los sistemas de alcantarillado urbanos y rurales procedentes de zonas de vivienda y de servicios generadas principalmente por el metabolismo humano y actividades domésticas, son conocidas también como aguas negras (CONAGUA, 2012a).
- **Industriales:** las aguas residuales que son descargadas directamente a los cuerpos receptores de propiedad nacional, como es el caso de la industria autoabastecida (Muñoz, 2008). Son enormemente variables en cuanto al caudal y composición, ya que estas son más contaminadas que las aguas residuales municipales, además, con una contaminación mucho más difícil de eliminar (Muñoz, 2008).

Las características físicas más importantes del agua residual son el contenido total de sólidos, término que engloba la materia en suspensión, la materia sedimentable, la materia coloidal y la materia disuelta. Otras características físicas importantes son el color, el olor, la turbiedad y la conductividad eléctrica (Muñoz, 2008).

Sólidos

El agua residual contiene una variedad de materiales sólidos que varían en la cantidad de materia coloidal. En la caracterización de agua residual, por lo general, se remueven los materiales gruesos antes de realizar los análisis de sólidos totales (Muñoz, 2008).

Color

Este término se refiere a la edad del agua residual, que puede ser determinada cualitativamente en función de su color y olor. El agua residual reciente suele tener un color grisáceo. En la mayoría de los casos, el color gris, gris oscuro o negro del agua residual es debido a la formación de sulfuros metálicos por reacción del sulfuro liberado en condiciones anaerobias con los metales presentes en el agua residual (Muñoz, 2008).

Turbiedad

La medición de la turbiedad se lleva a cabo mediante la comparación entre la intensidad de la luz dispersada en la muestra y la intensidad registrada en una suspensión de referencia en las mismas condiciones. La materia coloidal dispersa o absorbe la luz, impidiendo su transmisión (Muñoz, 2008).

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica del agua depende de la concentración total de sustancias disueltas ionizadas en el agua y de la temperatura, por lo que, cualquier cambio en la cantidad de sustancias disueltas, en la movilidad de los iones disueltos y en su valencia, implica un cambio en la conductividad (Muñoz, 2008).

Demanda bioquímica y química de oxígeno

Para la evaluación de la calidad del agua también se utilizan: la demanda bioquímica de oxígeno a cinco días (DBO_5) y la demanda química de oxígeno (DQO). La DBO_5 y la DQO se sirven para estimar la materia orgánica presente en los cuerpos de agua, la diferencia principal entre la DBO_5 y la DQO es que la primera mide la materia orgánica que es susceptible a descomponerse por medios biológicos, es decir que es biodegradable, mientras

que la segunda mide la cantidad de materia orgánica que es degradada por medios químicos (CONAGUA, 2012a).

3.1.1 Agua residual en México

Con el objeto de preservar la calidad del agua, se construyen plantas para tratar el agua antes de su descarga a los ríos y cuerpos de agua. En el año 2011, las 2,289 plantas en operación trataron 97.64 m³/s, es decir el 52.27 % del agua residual generada y colectada en los sistemas municipales de alcantarillado del país (CONAGUA, 2012b).

La secuencia generación, recolección y tratamiento de agua en México, se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Descargas de aguas residuales municipales y no municipales (CONAGUA, 2012a)

Centros urbanos (descargas municipales):		
Volumen		
	km ³ /año	m ³ /s
Aguas residuales	7.41	235.1
Se recolectan en alcantarillado	6.59	209.1
Se tratan	2.95	93.6
Usos no municipales incluyendo la industria:		
Aguas residuales no municipales incluyendo industria tratada	6.70	212.6
Agua residual de industria tratada	2.00	63.6 m

La evolución del caudal de agua residual tratado anualmente se muestra en la figura 3.1:

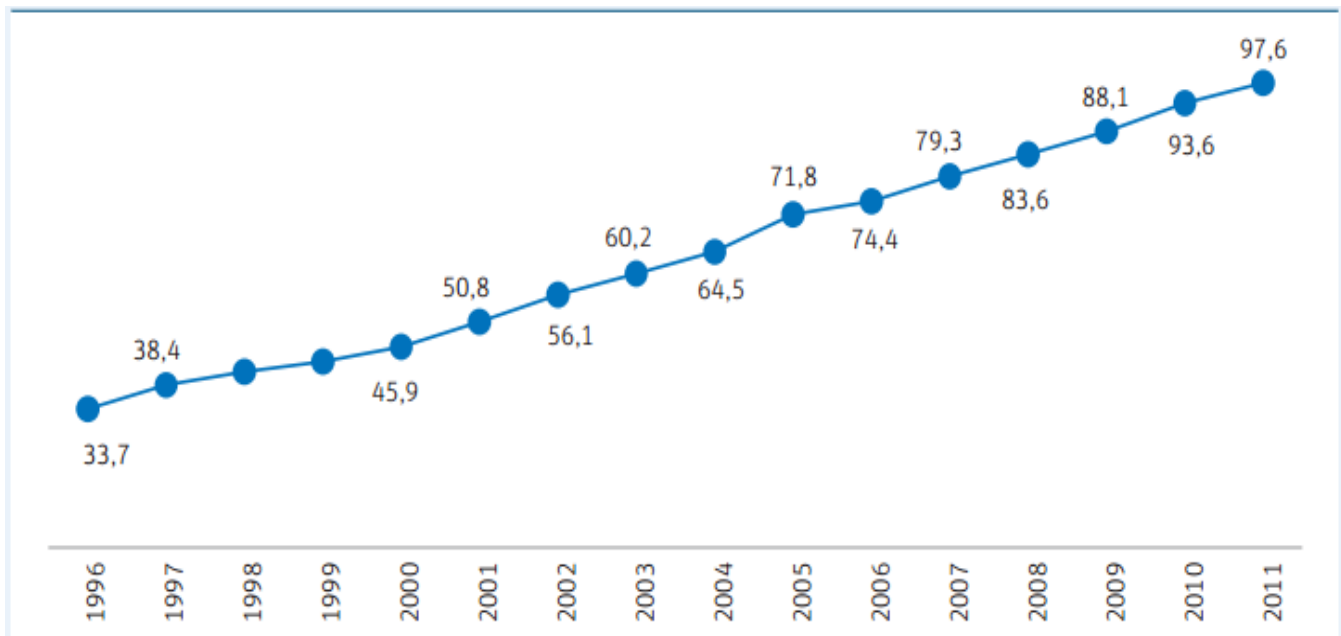


Figura 3.1 Caudal de aguas residuales municipales tratadas (m³/s) (CONAGUA, 2012a)

3.2 Tratamiento de aguas residuales

Los sistemas de tratamiento de aguas residuales, son el conjunto de operaciones unitarias de tipo físico, químico o biológico cuya finalidad es la eliminación o reducción de la contaminación así como la eliminación de las características no deseables de las aguas, ya sean naturales, de abastecimiento, de proceso o residuales (Muñoz, 2008).

Los niveles de tratamientos de aguas residuales suelen incluir la siguiente secuencia:

Pretratamiento

Este proceso consiste principalmente en la separación de grandes sólidos, desbaste para la eliminación de las sustancias de tamaño excesivamente grueso, el tamizado para eliminar las partículas en suspensión y la eliminación de los distintos tipos de grasas y aceites presentes en el agua residual, así como de elementos flotantes (Muñoz, 2008).

Por lo tanto, en el pretratamiento se pretende separar del agua residual tanto con operaciones físicas como mecánicas, la mayor cantidad de materias que por su naturaleza o

por su tamaño generan problemas como la obstrucción de tuberías y bombas, depósitos de arenas y ruptura de equipos en los tratamientos posteriores (Muñoz, 2008)

Tratamiento primario

El objetivo principal es disminuir la carga orgánica del agua a procesar. En este esquema, el agua pasa por una rejilla o criba donde los sólidos gruesos son oxidados y posteriormente el agua pasa por un sedimentador, donde se separa cierta cantidad de partículas sólidas o sólidos suspendidos con ayuda de un coagulante y floculante (Muñoz, 2008). En general, en el tratamiento primario se utilizan operaciones de separación basadas en las características físicas de los sólidos, por ejemplo: sedimentación, flotación, filtración, tamizado.

Tratamiento secundario

Se basa principalmente en procesos biológicos aerobios o anaerobios que tienen como objetivo limpiar el agua de aquellas impurezas cuyo tamaño es mucho menor a las que se capturan por las rejillas (Muñoz, 2008).

Tratamiento terciario o avanzado

Es la serie de procesos destinados a conseguir una calidad del efluente superior a la del tratamiento secundario, consiste en la separación de sólidos suspendidos, adsorción con carbón activado, intercambio iónico, ósmosis inversa, oxidación química (cloración y ozonación) y eliminación de los nutrientes fósforo y nitrógeno (Muñoz, 2008).

En la figura 3.2 se muestra un diagrama general del tratamiento de aguas residuales.

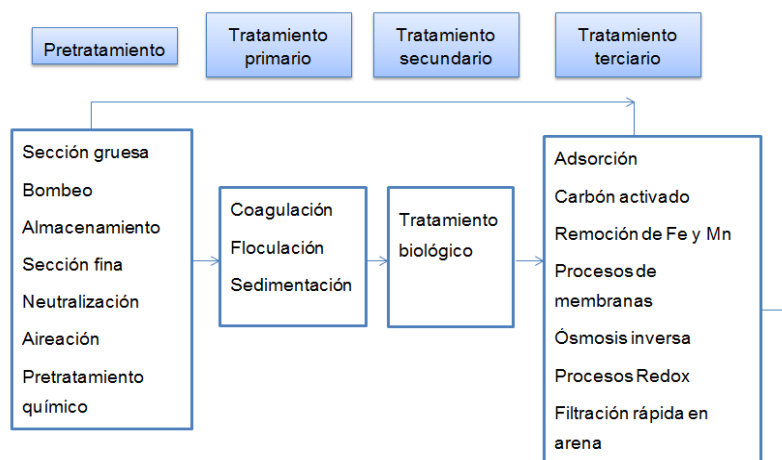


Figura 3.2 Diagrama general de tratamiento de aguas residuales

3.3 Procesos de oxidación

La oxidación química emplea sustancias químicas llamadas *oxidantes* para destruir la contaminación en los suelos y las aguas subterráneas. Los oxidantes ayudan a transformar las sustancias químicas dañinas en otras inofensivas, como el agua y el dióxido de carbono o anhídrido carbónico, también son capaces de destruir muchos tipos de sustancias químicas, como combustibles, solventes y plaguicidas (EPA, 2009).

Los procesos de oxidación química pueden clasificarse en:

- Procesos de oxidación clásicos
- Procesos de oxidación avanzada

3.2.1 Procesos de oxidación clásicos

Los tratamientos químicos clásicos generalmente consisten en la adición de una agente oxidante para el agua que contiene el contaminante a remover, entre los más utilizados se encuentran:

Cloro

El cloro es el desinfectante más usado para el tratamiento del agua residual ya que destruye microorganismos mediante la oxidación. El cloro residual que permanece en el efluente del agua residual puede prolongar el efecto de desinfección aún después del tratamiento inicial, y puede ser medido para evaluar su efectividad. Sin embargo, es tóxico a los organismos acuáticos y por ello puede requerirse la descloración (EPA, 2011).

Ozono

En comparación con el cloro es muy eficiente en bajas concentraciones, y más efectivo en la inactivación de patógenos, incluyendo bacterias, protozoarios y virus. La desventaja de este oxidante es que tiene que ser producido *in situ* por lo tanto es necesaria la instalación de un sistema de producción de ozono en el lugar de uso, es por ello que el costo aumenta considerablemente (EPA, 2011).

Permanganato de potasio

Es un oxidante utilizado en el tratamiento de aguas residuales principalmente en el control de olor y oxidación de color, oxidando compuestos orgánicos en un amplio rango de pH. La desventaja de la utilización de este oxidante, es que provoca la formación de magnesio que precipita, por lo cual después de la oxidación es necesario removerlo, lo que significa un costo adicional (EPA, 2011).

Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno se ha utilizado durante varios años para el tratamiento de efluentes industriales y de agua potable, principalmente con el objetivo de remover materia orgánica. El peróxido de hidrógeno es un oxidante versátil, superior al cloro y permanganato de potasio. Tiene la capacidad de producir radicales hidroxilo $\text{OH}^\bullet$ vía catálisis, bien sea en presencia o ausencia de radiación (Rodríguez *et al.*, 2008). Sus ventajas fundamentales son: tiene un alto poder oxidante, es de fácil manejo y es soluble en agua.

3.2.2 Procesos de oxidación avanzados

En los últimos años, la creciente presencia de contaminantes orgánicos en efluentes municipales e industriales, ha impulsado a desarrollar nuevas tecnologías como es el caso de los procesos de oxidación avanzados (POA).

Los POA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación *in situ* de radicales hidroxilo $\text{OH}^\bullet$, los cuales reaccionan rápidamente y en forma no selectiva debido a que tienen una gran capacidad oxidante (Forero, 2010).

El radical hidroxilo es el segundo compuesto con mayor potencial de oxidación después del flúor, tal como se muestra en la tabla 3.2, este radical libre es extremadamente reactivo y se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido (Muñoz, 2011).

La versatilidad de los POA radica en el hecho de que existen varias alternativas para generar radicales hidroxilo en la presencia y ausencia de radiación (Muñoz, 2011). En la tabla 3.3 se muestra la clasificación de estos procesos.

Tabla 3.2 Potenciales óxido reducción de algunos agentes oxidantes (Muñoz, 2011)

Oxidante	E ⁰ (25°C) [V]
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato de potasio	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Cloro	1.36

Tabla 3.3 Clasificación de los procesos de oxidación avanzados (Ortiz, 2009)

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ + OH ⁻)	Fotólisis directa (UV)
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ + H ₂ O ₂)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton (Fe ²⁺ /Fe ³⁺ + H ₂ O ₂)	Foto-Fenton (Fe ²⁺ /F ³⁺ + H ₂ O ₂ + UV vis)
Oxidación electroquímica	UV/Peróxido de hidrógeno (UV + H ₂ O ₂)
Radiólisis γ	UV/Ozono (UV + O ₃)
Plasma no térmico	Fotocatálisis

Los POA presentan numerosas ventajas sobre los métodos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas (Muñoz, 2011):

- No se forman subproductos de reacción y cuando ocurre se forman en muy baja concentración
- Generalmente se consigue una mineralización completa, contrario a las tecnologías convencionales que no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración
- Eliminan color y olor
- Generalmente no se generan lodos

Las desventajas de utilizar POA es que utilizan reactivos costosos tales como el ozono y el peróxido de hidrógeno, su máximo potencial se alcanza cuando se consiguen integrar con otros tratamientos, como la adsorción o los tratamientos biológicos, a fin de conseguir la máxima economía de oxidante (Muñoz, 2011).

Cuando se consigue combinar los POA con otros tratamientos, los procesos Fenton son considerados los más prometedores debido a su elevada eficiencia y bajo costo en la remediación de aguas contaminadas con compuestos tóxicos y no biodegradables (Muñoz, 2008).

Reacción Fenton

La reacción de Fenton fue aportación del químico H. J. H. Fenton en 1984, quien descubrió la oxidación de varias moléculas orgánicas en solución por el agregado simultáneo de un catalizador de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno (Fernández *et al.*, 2010).

Se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual la interacción de sales de hierro con peróxido de hidrógeno genera radicales hidroxilo $\text{OH}^\bullet$, que son capaces de degradar materia orgánica sin selectividad (García *et al.*, 2012).

La reacción Fenton puede ser de dos tipos: homogénea y heterogénea. En la reacción homogénea, el peróxido de hidrógeno diluido reacciona con Fe^{2+} en solución, produciendo el radical hidroxilo $\text{OH}^\bullet$ a valores de pH cercanos a 3. La reacción heterogénea se presenta

como una alternativa ante el proceso homogéneo, en dicha reacción no se utiliza Fe^{2+} disuelto como catalizador homogéneo, sino el Fe^{3+} en forma sólida (García *et al.*, 2012).

El inconveniente con el Fe^{2+} en fase homogénea es la formación de lodos a pH cercano o mayor a la neutralidad, los cuales requieren un proceso adicional de separación, por lo que el pH adecuado para la reacción está entre 3 y 5 (García *et al.*, 2012).

En la actualidad, el reactivo de Fenton se está utilizando para tratar una amplia variedad de residuos industriales que contienen muchos compuestos orgánicos tóxicos como: formaldehído, fenoles, benceno, aminas, ésteres y derivados aromáticos clorados a diferentes concentraciones y combinaciones, que resultan ser peligrosos al ser descargados (Vargas, 2010).

Este proceso puede aplicarse a aguas residuales, lodos o suelos contaminantes produciendo los siguientes efectos (Sánchez, 2008):

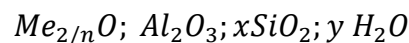
- Oxidación de contaminantes orgánicos
- Reducción de toxicidad
- Reducción de DQO
- Reducción de DBO_5
- Eliminación de olor y color
- Mejora la biodegradabilidad

3.3 Zeolitas

El primer tamiz molecular con estructura ordenada fue descrito en 1756 por el sueco Axel Cronsted. Este material fue el mineral estilbita, que dio lugar a una nueva clase de materiales: las zeolitas. Cronsted, definió a este mineral como aluminosilicatos cristalinos microporosos hidratados de elementos alcalinos o alcalinotérreos (Núñez, 2009).

Las zeolitas se pueden encontrar en la naturaleza proveniente de zonas volcánicas o se pueden sintetizar obteniéndose productos similares o análogos a las naturales u otras que no se forman naturalmente (López *et al.*, 2010).

La composición química general de las zeolitas está definida por la siguiente expresión (Delgado, 2010):



Donde,

"Me" Corresponde con un catión alcalino o alcalinotérreo

"n" Es la carga del catión

"x" Debe ser mayor o igual a 2

"y" Representa el agua retenida en el interior de la zeolita

3.3.1 Estructura y propiedades de las zeolitas

La estructura principal de las zeolitas está compuesta por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , formando una red cristalina tridimensional, pero también pueden estar estructuradas con átomos de Ga, B, Fe, Ga y Zn entre otros. El átomo de silicio o aluminio se sitúa en el centro del tetraedro, por lo que se denomina como átomo T (Delgado, 2010).

El átomo T se une a cada uno de los cuatro oxígenos presentes en los vértices, cada oxígeno de la estructura es compartido por dos tetraedros adyacentes, quedando uniones del tipo T-O-T. De acuerdo con la regla de Lowenstein estas uniones pueden ser Si-O-Al o Si-O-

Si, pero nunca Al-O-Al; es decir, no pueden existir dos tetraedros $[AlO_4]$ vecinos (Delgado, 2010).

En la figura 3.3 se puede apreciar un esquema general de la estructura tetraédrica de las zeolitas con el átomo T en el centro de los tetraedros.

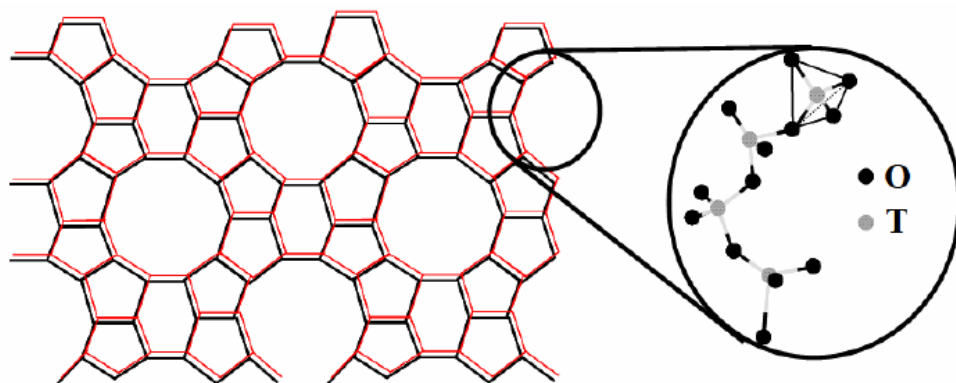


Figura 3.3 Esquema de la estructura tetraédrica de las zeolitas (Delgado, 2010)

El volumen de una zeolita, está constituido por 50 % de espacios porosos, lo que le confiere una capacidad de adsorción muy significativa. La hidratación y la deshidratación de estos minerales no cambian su estructura, por lo que puede llenarse de líquidos o gases en ciclos repetitivos (Núñez, 2009).

Las propiedades más relevantes de las zeolitas son: la porosidad, adsorción y capacidad de intercambio iónico. En la tabla 3.4, se muestran valores típicos para algunas propiedades generales (Florencia, 2009).

Tabla 3.4 Propiedades generales de las zeolitas (Florescia, 2009)

Propiedad	Valor
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	500 - 100 m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100g
Capacidad de adsorción	< 0.35 cm ³ /g
Estabilidad térmica	Desde 200 °C hasta más de 1000 °C

Porosidad

La porosidad consiste en una red de canales y cavidades regulares y de dimensiones uniformes que son con medidas similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas (de 2 a 13 nm) (Núñez, 2009). Si el tamaño de poro es mayor a 50 nm se conocen como macroporos, si está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos (Núñez, 2009).

Este tipo de estructuras microporosas hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa.

Adsorción

La adsorción es la acumulación de un gas o un soluto en la interface. La alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que ésta posee. Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro (Núñez, 2009).

Intercambio iónico

La capacidad de intercambio iónico se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldespatos y zeolitas. Se considera una propiedad importante de estos minerales ya que es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio en su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio, lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa con cationes fuera de ella (Núñez, 2009).

La capacidad de intercambio iónico en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en las zeolitas a determinados cationes (Núñez, 2009):

- Naturaleza de los cationes en solución, temperatura, concentración de los cationes en solución, aniones asociados con los cationes en solución, solvente en agua, solventes orgánicos y estructura de la zeolita
- Topología de la red y densidad de la carga de red

La capacidad de intercambio iónico de una zeolita, es el monto de equivalentes del catión que es capaz de retener una masa de zeolita, ya que con una baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se tiene una alta capacidad de intercambio iónico (Núñez, 2009).

Las zeolitas se pueden clasificar por el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracristalino (Flores, 2009).

Los poros de las zeolitas son indispensables en catálisis, intercambio iónico y adsorción, en la tabla 3.5 se muestra la clasificación de las zeolitas por el número de átomos T contenidos en los anillos que rodean a los poros (López *et al.*, 2010).

Tabla 3.5 Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de poros (López *et al.*, 2010)

Zeolita	Átomos de O en la abertura	Diámetro de poro Θ (Å°)
Poros extra grandes	≥ 14	$\Theta > 9$
Poros grandes	12	$6 < \Theta < 9$
Poros medianos	10	$5 < \Theta < 6$
Poros pequeños	8	$3 < \Theta < 5$

3.3.2 Diversidad de zeolitas naturales

Los principales países con yacimientos de zeolitas naturales son: Japón, China, Georgia, Bulgaria, Cuba, EUA, Eslovaquia, Francia, Colombia, Brasil, Venezuela, México y España (Ostrooumov, 2008).

Hasta ahora se han descubierto cerca de 140 zeolitas naturales identificadas en el mundo. La clinoptilolita, mordenita, chabazita, filipsita y erionita son ejemplos de las zeolitas naturales más comunes, mientras que la wairaita, edingtonita y garronita son más raras (Wang *et al.*, 2010). En la tabla 3.6 se muestran algunas zeolitas naturales.

Tabla 3.6 Clasificación de algunas zeolitas naturales (Wang *et al.*, 2010)

Grupo	Especie mineral	Fórmula química
Analcimas	Analcimas	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Wairakita	$\text{Ca}_8 (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Luecita	$\text{K}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})$
Natrolitas	Natrolita	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Edingtonita	$\text{Ba}_2 (\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Thomsonita	$\text{Na}_4 (\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Filipsitas	Filipsita	$(\text{K}, \text{Na})_5 (\text{Al}_3\text{Si}_{11}\text{O}_{83}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Garronita	$\text{NaCa}_{2.5} (\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
	Gismondina	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Heulanditas	Heulandita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	Clinoptilolita	$(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})_6 [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
	Estilbita	$\text{Na}_2\text{Ca}_4 (\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Mordenitas	Mordenita	$\text{Na}_8 (\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	Ferrierita	$\text{Na}_{1.5} \text{Mg}_2 (\text{Al}_8\text{Si}_{49}\text{O}_{96}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
	Epistilbita	$\text{Ca}_3 (\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Chabasitas	Chabasita	$\text{Ca}_2 (\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
	Erionita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K})_{4.5} (\text{Al}, \text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	Zeolita L	$\text{K}_6\text{Na}_5 (\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$
Pentasil	Zeolita ZSM-5	$\text{Na}_n (\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Zeolita ZSM-11	
	Zeolita ZK-5	$\text{Na}_{10} (\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}) \cdot 98\text{H}_2\text{O}$

Ocurrencia de zeolitas naturales en México

En México, en los años setenta fueron descubiertas las primeras ocurrencias de zeolitas naturales en el Estado de Oaxaca. En la actualidad se tienen referencias de yacimientos en varios estados más, en la tabla 3.7 se observa la distribución de algunos hallazgos de zeolitas en diferentes estados de México.

Tabla 3.7 Diversidad de zeolitas en los estados de la República Mexicana (Ostrooumov, 2008)

Estado mexicano	Zeolitas
Baja California Norte	Analcima, chabasita, estilbita, mesolita, natrolita y tomsonita
Baja California Sur	Heulandita, mesolita y natrolita
Chihuahua	Estilbita, hermotomo, clinoptilolita, mordenita, lamontita y natrolita
Guanajuato	Chabasita, estilbita, clinoptilolita, mesolita, mordenita y natrolita
Guerrero	Heulandita y clinoptilolita
Hidalgo	Analcima, chabasita, clinoptilolita, estilbita, lamontita y natrolita
Jalisco	Analcima, clinoptilolita, escolecita y estilbita,
Michoacán	Clinoptilolita, mordenita escolecita, estilbita, mesolita y wairakita
Estado de México	Estilbita y hornotoma
Morelos	Mesolita y natrolita
Oaxaca	Chabasita, clinoptilolita, mordenita y heulandita
Puebla	Clinoptilolita y mordenita
San Luis Potosí	Escolecita, estilbita, clinoptilolita, mordenita y natrolita
Sonora	Clinoptilolita, hamortoma, heroinita, estilbita, lamontita y mordenita
Tlaxcala	Clinoptilolita
Veracruz	Clinoptilolita
Zacatecas	Escolecita, estilbita, natrolita, gismondina y taumasita

Entre las zeolitas naturales que sobresalen está la clinoptilolita, esto por su abundancia, bajo costo y disponibilidad en México y alrededor del mundo, por lo que ha sido objeto de un gran número de investigaciones (Florenxia, 2009).

3.3.3 Zeolita natural clinoptilolita

La clinoptilolita es un aluminosilicato de sodio, potasio y calcio hidratado que tiene la fórmula molecular $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})_6 [\text{Al}_6 \text{Si}_{30}\text{O}_{72}] 20\text{H}_2\text{O}$, y pertenece a la familia de la heulandita (Núñez, 2009).

La clinoptilolita es una zeolita natural formada por las rocas de cenizas volcánicas en lagos o aguas marinas, su nombre fue propuesto por Shaller en 1932. Este tipo de aluminosilicatos son los más estudiados y son considerados de mayor utilidad, debido a las siguientes características (Núñez, 2009):

- Su estructura de poros
- Alta cristalinidad
- Estabilidad térmica
- Alta acidez
- Absorbente de ciertos gases como el sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre
- Catalizadores heterogéneos

Ésta, como otras zeolitas, tiene una estructura similar a una celda, contenidas en tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , unidos por átomos de oxígeno compartidos, como se muestra en la figura 3.4 (Núñez, 2009).

Las cargas negativas de las unidades de AlO_4 se equilibran con la presencia de cationes intercambiables, principalmente Ca, Mg, Na, K y protones, poniendo en manifiesto el fenómeno del intercambio catiónico (Núñez, 2009).

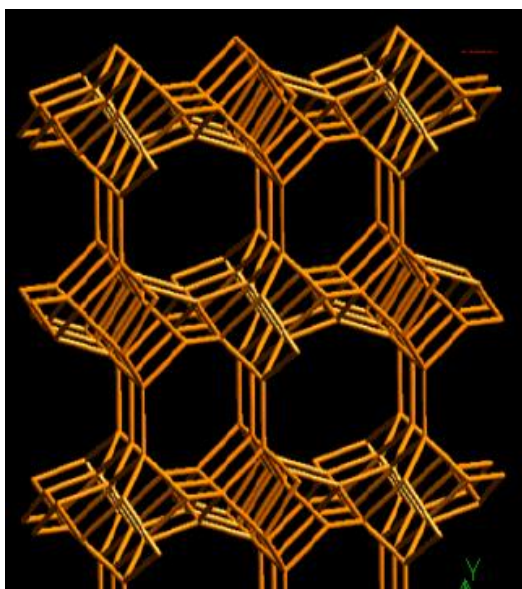


Figura 3.4 Estructura de la clinoptilolita (Hernández *et al.*, 2010)

Clinoptilolita como catalizador

Un catalizador es una sustancia que modifica y acelera particularmente una reacción química, y que al final de la reacción se encuentra sin cambios (Urbina *et al.*, 2011). El propósito de utilizar catalizadores es el proveer la selectividad pertinente para dirigir la transformación o cambio deseado (Urbina *et al.*, 2011).

Durante los últimos años, el uso de zeolitas como catalizadores y soportes en procesos industriales ha llegado a ser significativo (Núñez, 2009). Esto se debe a ciertas características que presentan las zeolitas entre las que se puede señalar.

- Alta selectividad catalíticas
- Acción de tamiz molecular
- Alta resistencia al envenenamiento por compuestos que contengan azufre o nitrógeno
- La posibilidad de retener fuertemente metales dispersos en la estructura zeolitica e introducir sitios ácidos, en el sólido sin causar corrosión

La clinoptilolita ha sido el material más utilizado en el área de catálisis, dadas sus características estructurales y de intercambio. En particular, se puede citar el estudio de un

material a base de clinoptilolita como catalizador eficiente de una reacción de isomerización de 1-butenos a isobutenos (Flores, 2009).

El tratamiento ácido de la clinoptilolita conduce a la decationización y mejora las propiedades de superficie, ofreciendo así mismo sitios catiónicos de dos tipos: intra-red y superficiales (Flores, 2009). La resistencia ácida de la zeolita depende de principalmente de la relación Si/Al (Flores, 2009).

La concentración utilizada de ácido con clinoptilolita no altera la capacidad de adsorción de agua sobre la zeolita; por consiguiente el tratamiento ácido permite obtener un soporte catalítico con mayor superficie a partir de un recurso natural de muy bajo costo (Flores, 2009).

Recientemente se ha reportado la caracterización y evaluación catalítica de la clinoptilolita mono metálica (intercambiadas con Co) y bimetálica mediante la combinación con Rh y Co. Las mismas fueron evaluadas como catalizadores en la reacción de reducción de NO_x a N₂ mediante propano en presencia de O₂ (Flores, 2009).

3.3.4 Aplicaciones industriales

Hace más de 2000 años, las zeolitas en forma natural tuvieron su primera aplicación práctica cuando fueron utilizadas para la construcción de edificios. Más tarde, en el año 1954, se iniciaron las aplicaciones en las industrias de refinación de petróleo y petroquímica. Desde el año 1960, hasta la actualidad, estos minerales han alcanzado un gran auge mundial en diversas aplicaciones industriales importantes tales como: adsorción, catálisis selectiva e intercambio iónico (Núñez, 2009).

Adsorción

Las importantes aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes de compuestos en fase gaseosa o líquida son debidas a la alta porosidad de éstas, el efecto de tamiz molecular y la alta selectividad.

Debido al tamaño de poro de las zeolitas, las moléculas de menor tamaño entrarán en los canales zeolíticos, mientras que las de mayor tamaño, permanecerán fuera y continuarán su camino. Esta propiedad de tamiz molecular no sólo permite separar compuestos de distintos tamaños, sino que se puede usar para separar moléculas que difieren únicamente en su estructura (Delgado, 2010).

Las principales aplicaciones se centran en procesos de separación de componentes y purificación de corrientes, ver tabla 3.8.

Tabla 3.8 Aplicación de las zeolitas en la separación y purificación de compuestos (Delgado, 2010)

Separaciones	Purificaciones
n-Parafinas	H ₂ O/gas natural
Xilenos	CO ₂ /C ₂ H ₄ gas natural
Olefinas	H ₂ O/ gases de craqueo olefinicos
O ₂ /Aire	I, Kr/ gases nucleares
Azúcares (fructosa con dextrosa)	NO _x /N ₂

Catálisis selectiva

Se utiliza el efecto de selectividad de forma que presentan las zeolitas para llevar a cabo distintas reacciones químicas. Las zeolitas tienen un gran uso en el sector de la petroquímica, algunos de los ejemplos más importantes son (Delgado, 2010):

- Reacciones catalizadas por superficies sólidas ácidas como son la isomerización, polimerización y el craqueo de hidrocarburos
- Reacciones catalizadas por compuestos metálicos. Para llevar a cabo estas reacciones hay que modificar la estructura del material zeolítico, al que se añaden

iones metálicos sustituidos en el interior de la estructura, lográndose altas dispersiones del metal, y por lo tanto gran cantidad de centros activos

- Reacciones con zeolitas nanocristalinas. Estos materiales tienen un tamaño de cristal menor de 100 nm y tienen importantes aplicaciones médicas y farmacológicas

Intercambio iónico

Las zeolitas se utilizan como intercambiadores catiónicos, porque los iones de compensación de la red son móviles y se intercambian parcial o totalmente por otros cationes, lo que genera la posibilidad de utilización en el ablandamiento de aguas industriales y domésticas, oxidación de iones amonios de aguas servidas, soporte de fertilizantes, drogas medicinales y almacenamiento de desechos industriales (Núñez, 2009).

Las zeolitas, también, se emplean en la industria del papel y detergentes, en secado de refrigerantes de vidrio, solubilización de enzimas y en la agricultura como soporte de nutrientes químicos. Actualmente, tienen utilidad como suplementos alimenticios de animales como: peces, cerdos, aves, entre otros (Núñez, 2009).

3.3.5 Zeolitas modificadas para el tratamiento de aguas residuales

La tabla 3.9 presenta algunos estudios recientes en los que se muestra la técnica de modificación de zeolitas y los principales resultados que se obtuvieron.

Tabla 3.9 Aplicación y resultados de las zeolitas para el tratamiento de aguas residuales

Zeolita	Elemento removido	Técnica	Resultados
Clinoptilolita (Montiel <i>et al.</i> , 2013)	Flúor	Se molió la zeolita y tamizó a una malla de +30, se pesaron 100 g de clinoptilolita y se puso en contacto con 100 ml de HCl al 18%, por tiempos de 12, 24, 48 y 72 h. Después 5 g de zeolita acidificada se puso en contacto con 200 mL de una solución de flúor a una concentración inicial de 200 mg/L. La muestra se mantuvo en agitación y se determinó la cantidad de flúor adsorbido a diferentes tiempos (30 s, 1 min, 1, 4, 24 y 48 h).	La eficiencia de remoción de flúor este trabajo está entre 50 y 60 %.
Clinoptilolita (Pavón <i>et al.</i> , 2010)	Cadmio Cobre Hierro Níquel Plomo Zinc	Se molió la zeolita y tamizó a una malla de 16, el material tamizado se sometió a un lavado constante con agua destilada para eliminar partículas finas y posibles residuos indeseables, se dejó secar a temperatura ambiente. La zeolita se sometió a un acondicionamiento para obtenerla de forma homoiónica, el cual consiste en colocarla en una solución 1N de NaCl, la que se cambia cada 24 h hasta completar un periodo total de 72 h. Posteriormente se lava con agua destilada y se deja secar a temperatura ambiente. Se colocaron 25 g de zeolita en botellas de polietileno, adicionando 100 mL de una solución 0.01N del catión a probar, sometiéndolo a agitación por 24 h a temperatura de 35 °C	La eficiencia de remoción de los cationes fueron los siguientes: Cd 81.2 % Cu 88.5 % Fe 95.7 % Ni 54.1 % Pb 99.5 % Zn 90.5 %

Tabla 3.9 Aplicación y resultados de las zeolitas para el tratamiento de aguas residuales. **Continuación.**

Zeolita	Elemento removido	Técnica	Resultados
Clinoptilolita (Florenzia, 2009)	Amonio	El tamaño de la zeolita utilizada fue de 0.5-1.5 mm, previamente humedecida con agua. El intercambio se llevó a cabo a temperatura ambiente, tratando 20 g de zeolita con 100 mL de líquido (el nitrógeno total en la muestra fue de 1.1%, de los cuales el 1.0% corresponde a nitrógeno amoniacal, el líquido contaminado fue provisto por “Pymes Química”) durante 96 h. En uno de los ensayos se trabajó sin cambio del material zeolítico, en tanto que en el restante hubo recambio del mineral luego de 48 h.	96 h sin cambio la remoción de NH_4^+ fue del 67 % 96 h con cambio la remoción de NH_4^+ fue del 78 %
Clinoptilolita (Halbinger <i>et al.</i> , 2009)	Amoníaco	Se lavaron aproximadamente 20 g de zeolita con tamaño de partícula de 3 mm y 0.5 mm respectivamente, se calentó con 200 mL de una solución 1 M de NaCl a 120 °C y 2 atm por 2 h. Después de un periodo de enfriamiento, se filtraron las muestras y se lavaron tres veces con agua desionizada. La zeolita se colocó en una estufa con una temperatura de entre 50 y 60 °C por 12 h para el proceso de secado final.	La eficiencia de remoción de amoníaco aumenta entre el 10% al 50% de manera proporcional en función del tiempo de contacto con la zeolita.

4. METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la metodología utilizada para este proyecto que consistió en las etapas que se muestran en la figura 4.1.

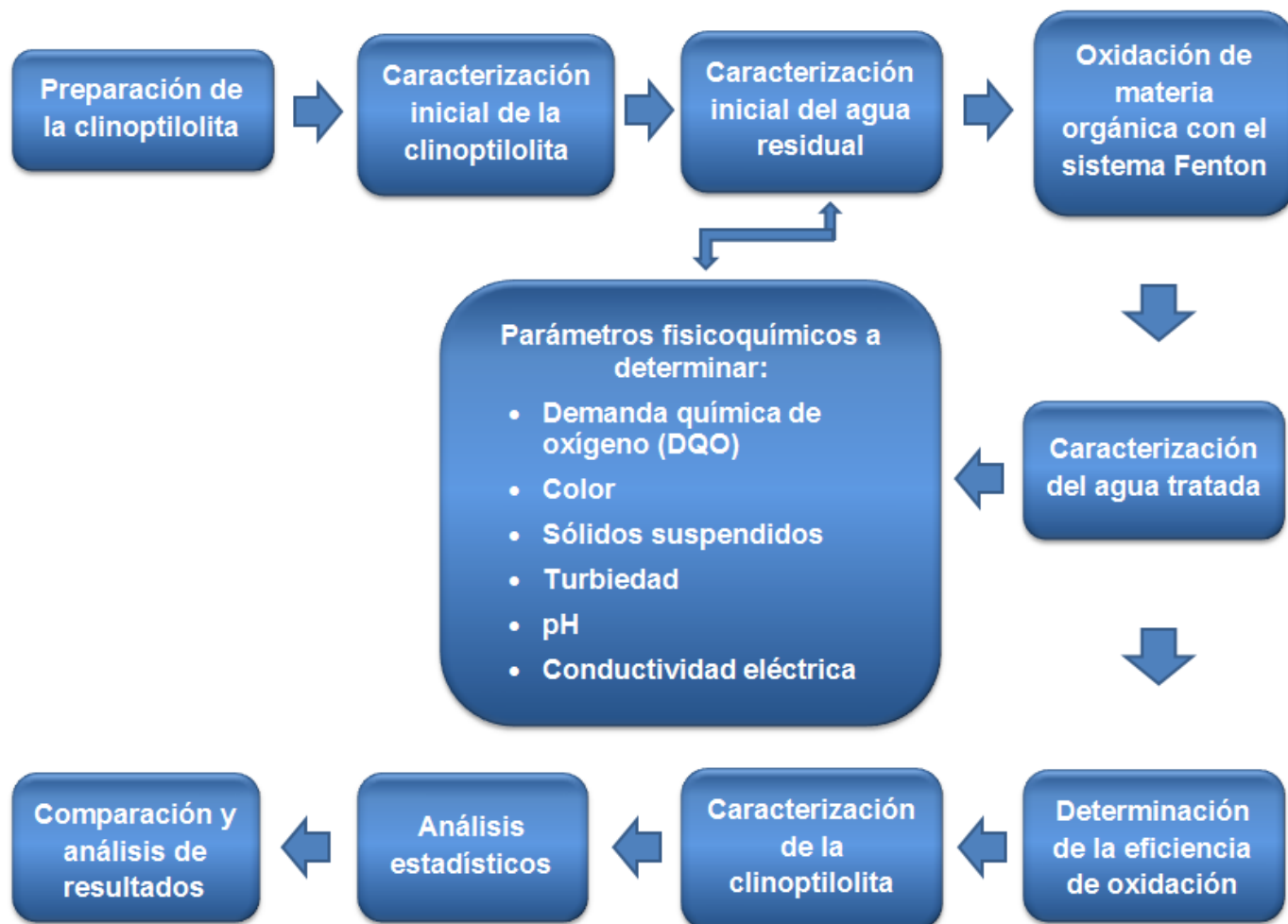


Figura 4.1 Diagrama de flujo de actividades

4.1 Tren de tratamiento en la PPTAR

En la figura 4.2 se muestra el diagrama general del tren de tratamiento fisicoquímico de la PPTAR de la UAM-A, se ilustra el punto donde se obtuvo el agua residual.

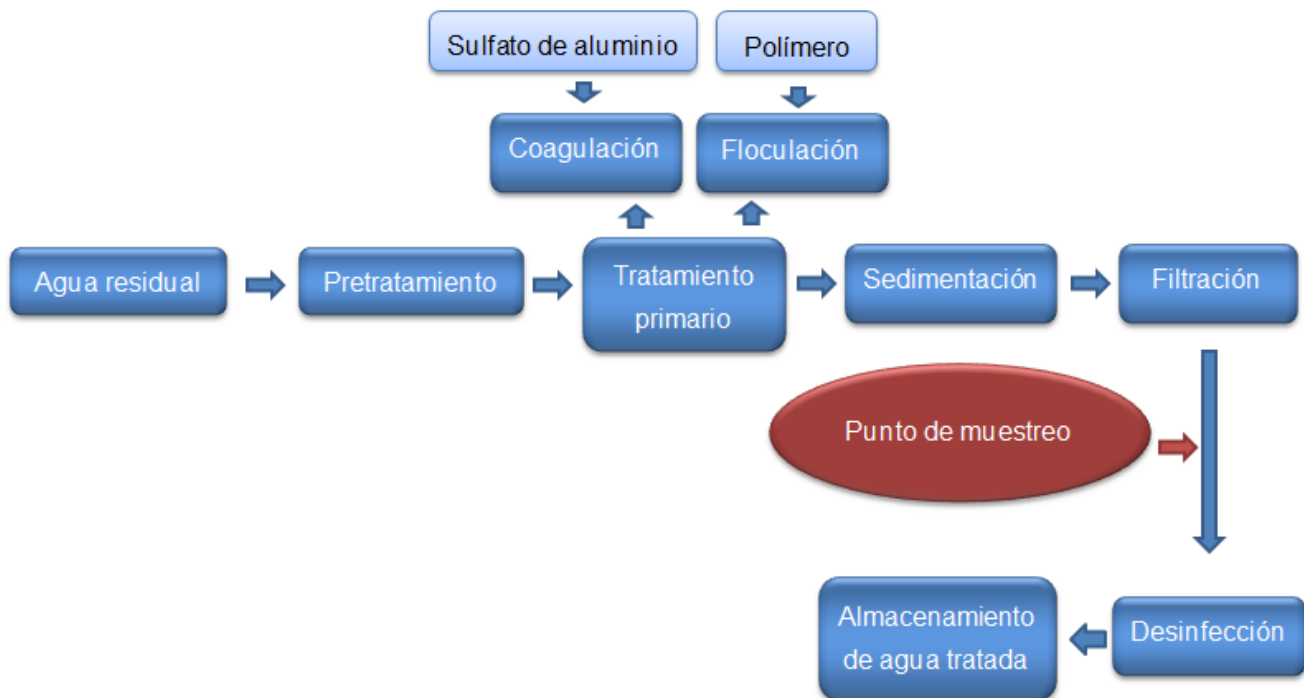


Figura 4.2 Diagrama general del tratamiento fisicoquímico de la PPTAR

Al agua residual obtenida de las columnas de filtración se le realizó una caracterización fisicoquímica antes de someterla al proceso Fenton (ver figura 4.3), se tomó agua de este punto porque en un tren de tratamiento el proceso de oxidación avanzada se localizaría después de las columnas de filtración. El efluente del proceso Fenton también se caracterizó.



Figura 4.3 Columnas de filtración de la PPTAR

4.2 Preparación de la zeolita dopada

Se utilizó la zeolita natural clinoptilolita proveniente de una mina de San Lui Potosí. La zeolita se dopó con hierro de acuerdo al procedimiento seguido por Tekbas y colaboradores (2008):

- La zeolita se molió y tamizó empleando una fracción retenida en una malla del No 40-80 (con una abertura en malla de 0.425 mm y 0.180 mm), ver figura 4.4



Figura 4.4 Clinoptilolita después de la molienda y el tamizado

- Se lavó la clinoptilolita con agua desionizada para eliminar el polvo de la superficie, y se dejó secar en una estufa a 60°C por 12 h

- Para dopar la zeolita con hierro, se pesaron 10 g de zeolita y se mezclaron con 100 mL de una solución de Fe 0.02M, preparada con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Esta mezcla se colocó en una parrilla con agitación a 175 rpm y 60°C por un periodo de 6 h, ver figura 4.5



Figura 4.5 Clinoptilolita con la solución de Fe

- Después de transcurrido el tiempo de agitación se volvió a lavar la zeolita con agua desionizada y se colocó nuevamente en una estufa a 60°C para su secado

Este procedimiento se repitió cuatro veces para aumentar la capacidad de intercambio iónico, ver figura 4.6.



Figura 4.6 Clinoptilolita después de doparla con Fe

4.3 Caracterización de la zeolita

Para conocer cualitativamente la composición y características de la clinoptilolita antes y después de doparla con la solución de hierro en la tabla 4.1 se muestran métodos que se emplearon para la caracterización.

Tabla 4.1 Métodos para la caracterización de la zeolita antes y después de doparla con Fe

Método	Características del equipo	Técnica	Ubicación
Espectroscopia de rayos X (EDS)	OXFOR INSTRUMENTS, modelo 7060	(Curia, 2010)	UAM-A Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería. Laboratorio de microscopia electrónica y difracción de rayos X.
Área superficial específica (S_{BET})	BELSORP-max, Bel Japan, INC.	(Curia, 2010)	UAM-A Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería. Laboratorio de espectroscopias de masa.

4.4 Instalación del sistema Fenton heterogéneo

En la figura 4.7 se muestra la instalación del sistema Fenton heterogéneo utilizado en la experimentación. El sistema de reacción se conformó de los siguientes elementos:

1. Columna de vidrio de 15 cm de altura por 1 cm de diámetro interno, empacada con clinoptilolita dopada con Fe
2. Bomba peristáltica Master Flex de 1 a 6 rpm con control de velocidad $\pm 5\%$ con dos canales con motor reversibles
3. Tuberías de alimentación de 2.79 mm de diámetro interno y 4.72 mm de diámetro externo
4. Válvulas de alimentación
5. Sistema de microbombeo con jeringa Hamilton modelo 1100 y capacidad de proporcionar un flujo uniforme con caudales que van de 70 $\mu\text{L}/\text{min}$ hasta 25 mL/min (Aragón *et al.*, 2012)

6. PC para controlar el sistema de microbombeo

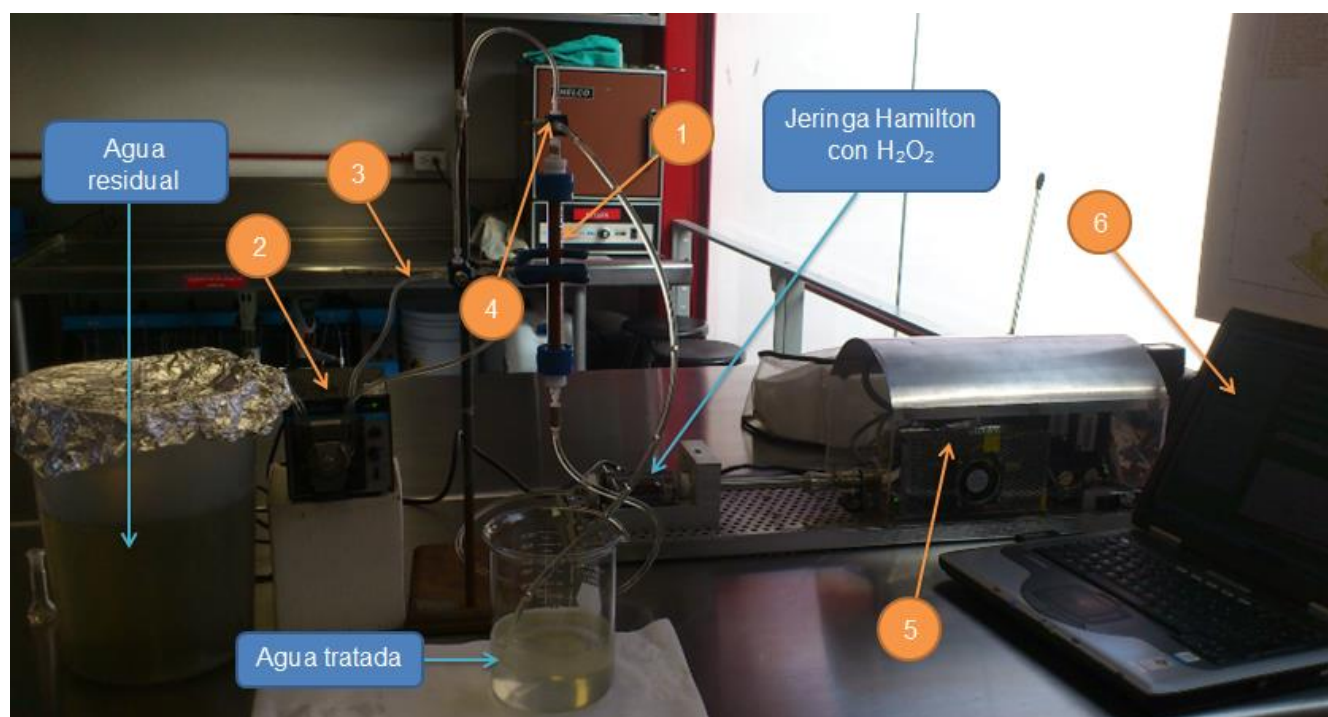


Figura 4.7 Sistema Fenton heterogéneo

La columna de vidrio se empacó con 10.1643 g de clinoptilolita dopada con hierro para después hacer pasar por ella una dosis conocida de peróxido de hidrógeno, ver la figura 4.8.



Figura 4.8 Columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro

Con una solución valorada de peróxido de hidrógeno (ver anexo A) se prepararon dos soluciones de 1,000 ppm y 10,000 ppm. Cada dosis se hizo pasar a 0.1395 mL/min por una

columna diferente recién empacada con clinoptilolita dopada con hierro, para generar los radicales hidroxilo. El peróxido de hidrógeno se dosificó con un sistema de microbombeo (ver la figura 4.9).

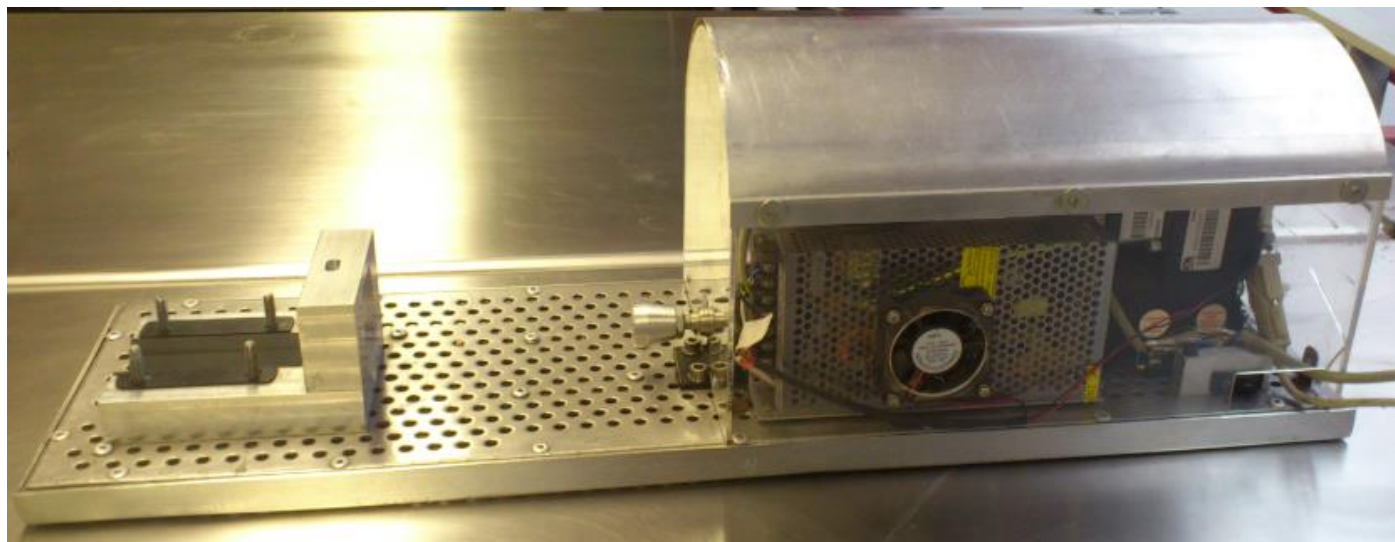


Figura 4.9 Sistema de microbombeo

El flujo saliente de la columna empacada se mezcló con el agua residual filtrada. Esto se logró con una bomba peristáltica (figura 4.10) a un flujo continuo de 4 mL/min.

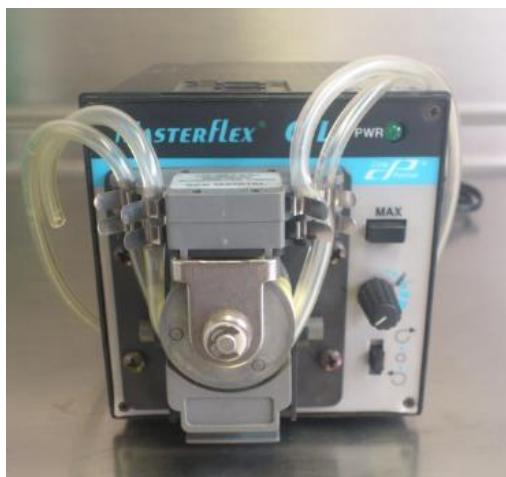


Figura 4.10 Bomba peristáltica

4.5 Diseño de experimentos

En este proyecto la experimentación se realizó a nivel laboratorio, se tuvo un diseño de experimentos en el que se empacaron dos columnas con clinoptilolita dopada con hierro, en la primera se hizo pasar una concentración inicial de H_2O_2 a 1,000 ppm (33.69 mg/L en línea cuando se diluyó con agua residual) y por la segunda una concentración inicial de H_2O_2 a 10,000 ppm (336.99 mg/L en línea cuando se diluyó con agua residual), ambas concentraciones al mismo flujo.

Adicionalmente se empaco una tercer columna con clinoptilolita sin dopar, por ella se hizo pasar H_2O_2 a una concentración de 1,000 ppm (33.69 mg/L en línea), con la finalidad de tener un punto de referencia de oxidación de la materia orgánica contenida en el agua residual.

Para las pruebas de oxidación de Fenton utilizando las columnas empacadas con clinoptilolita dopada con hierro: para la primera columna se tomaron muestras cada 2 horas durante dos días y para la segunda columna las primeras diez muestras se tomaron cada media hora y las nueve muestras siguientes se tomaron cada hora en una prueba de dos días continuos; mientras que utilizando la columna del testigo (clinoptilolita sin dopar) la primera muestra se tomó a la primera media hora, la segunda a las 2 horas siguientes y las cinco muestras restantes se tomaron cada 6 horas y media en una prueba de tres días continuos.

A cada muestra de las tres pruebas se midió por duplicado la DQO y por triplicado los parámetros para determinar la calidad fisicoquímica del agua (color, sólidos suspendidos, turbiedad pH y conductividad eléctrica). En la tabla 4.2 se muestran los métodos analíticos con los que se determinó la calidad del agua antes y después del proceso de oxidación.

Tabla 4.2 Parámetros y técnicas utilizadas para la caracterización del agua residual

Parámetro	Técnica	Equipo
Color	(Method 2540, 1992)	Colorímetro marca, HACH DR/890
Sólidos suspendidos	(Procedures manual colorimeter, 1997-2004)	Colorímetro marca, HACH DR/890
Turbiedad	(Procedures manual colorimeter, 1997-2004)	Colorímetro marca, HACH DR/890
pH	(NMX-AA-08-SCFI-2000)	Thermo Scientific ORION 3- StarD Plus
Conductividad eléctrica	(NMX-AA-093-SCFI-2000)	HACH sension 159 No. 54650-18
DQO	(Procedures manual colorimeter, 1997-2004)	Reactor marca, HACH, modelo 45600 Vórtice marca, IKA, modelo MS2 minishaker (200/2500 1/min) Colorímetro marca, HACH DR/890

4.6 Evaluación de la eficiencia de oxidación

La evaluación de la oxidación se realizó con la demanda química de oxígeno (DQO) que se midió antes y después de la aplicación del proceso Fenton. La eficiencia de oxidación se evaluó a partir del cociente de DQO_{oxidada} (DQO_{inicial} - DQO_{final}), y DQO_{inicial} tal y como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\eta_{oxidación} = \frac{DQO_{inicial} - DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \times 100$$

Cabe mencionar que dado a que el peróxido de hidrógeno da una señal positiva en los viales de DQO, antes de determinar la DQO_{final} se adicionó una cantidad determinada de catalasa, descrita en el anexo B, a un matraz de 5 mL aforándolo con muestra de agua residual tratada, continuando así con la determinación de la DQO_{final}.

4.7 Análisis estadístico

Por último se realizó una comparación de las eficiencias de oxidación de materia orgánica obtenidas en el sistema Fenton utilizando clinoptilolita dopada con hierro y sin dopar con peróxido de hidrógeno. Con el caudal de trabajo del agua residual (4 mL/min) y las concentraciones de peróxido utilizados para los procesos oxidativos (33.69 mg/L y 336.99 mg/L) se determinó la cantidad de oxidada de DQO y peróxido alimentado a los procesos oxidativos.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección, se presentan y discuten los resultados de la oxidación de materia orgánica en un proceso Fenton con clinoptilolita dopada con hierro. Primero se presenta la caracterización de la zeolita antes y después del proceso oxidativo, enseguida se muestra la caracterización fisicoquímica del agua proveniente de las columnas de filtración y del agua tratada. Después se presenta los datos de la oxidación de DQO de las distintas pruebas realizadas, luego la evaluación de eficiencia de oxidación y los mg de DQO oxidada por mg de peróxido de hidrógeno alimentado para cada prueba.

Por último, se hace una comparación del proceso Fenton con clinoptilolita dopada con hierro estudiada con otros procesos de oxidación empleados anteriormente en la PPTAR.

5.1 Caracterización de la zeolita

En esta sección se presentan las diferentes técnicas empleadas para conocer la composición, así como el área superficial específica de la clinoptilolita antes y después de doparla con hierro.

5.1.1 Caracterización por espectroscopia de rayos X (EDS)

En la figura 5.1 se observa la estructura que tiene la clinoptilolita antes de doparla con la solución de hierro.

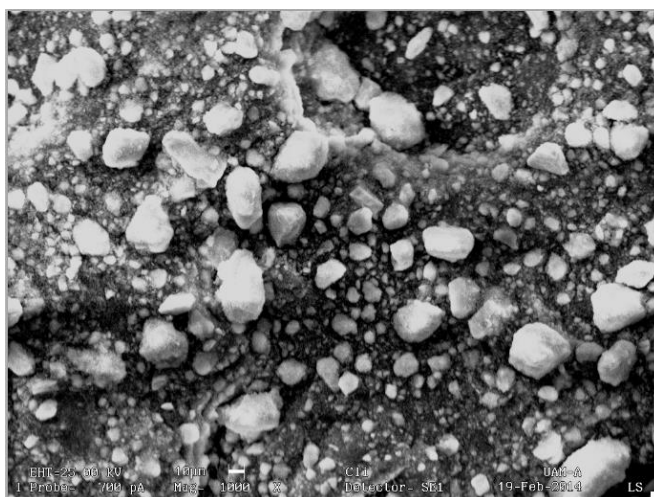


Figura 5.1 Estructura de la clinoptilolita natural del estado de SLP por medio de microscopía de barrido EDS a una ampliación de 1,000 X

En la figura 5.2 se observa la estructura de la clinoptilolita después de doparla con la solución de hierro.

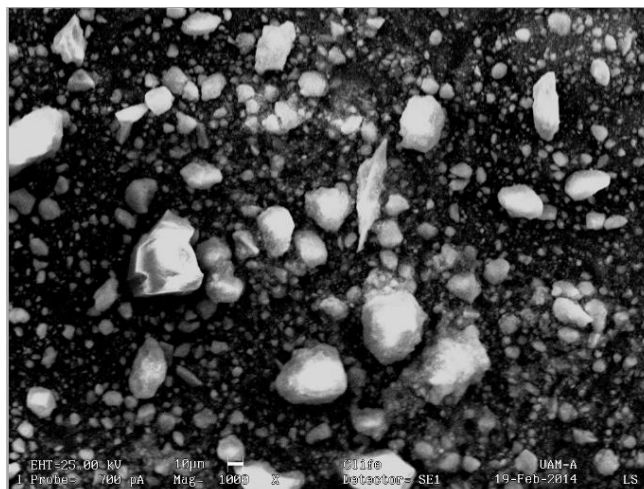


Figura 5.2 Estructura de clinoptilolita dopada con hierro por medio de microscopía EDS a una ampliación de 1,000 x

En la figura 5.3 se muestra la composición de la clinoptilolita antes de doparla con la solución de hierro.

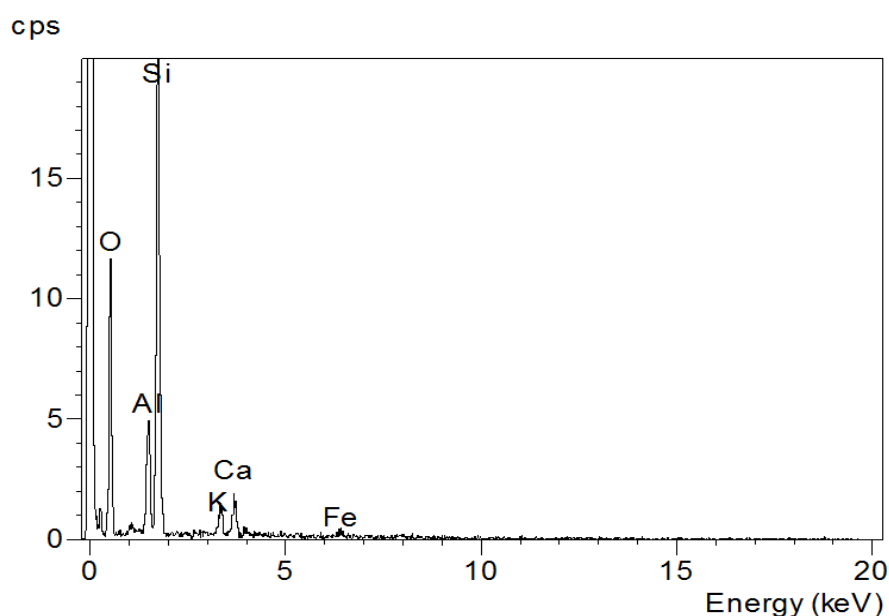


Figura 5.3 Composición de la clinoptilolita antes de doparla con hierro

En la tabla 5.1 se observa la composición elemental de la clinoptilolita antes de doparla con la solución de hierro.

Tabla 5.1 Composición en por ciento elemento de la clinoptilolita antes de doparla con hierro

Elemento	Elemento en % peso
O	63.06
Al	6.32
Si	25.73
K	1.75
Ca	2.59
Fe	0.56

En la figura 5.4 se observa la composición de la clinoptilolita después de doparla con la solución de hierro.

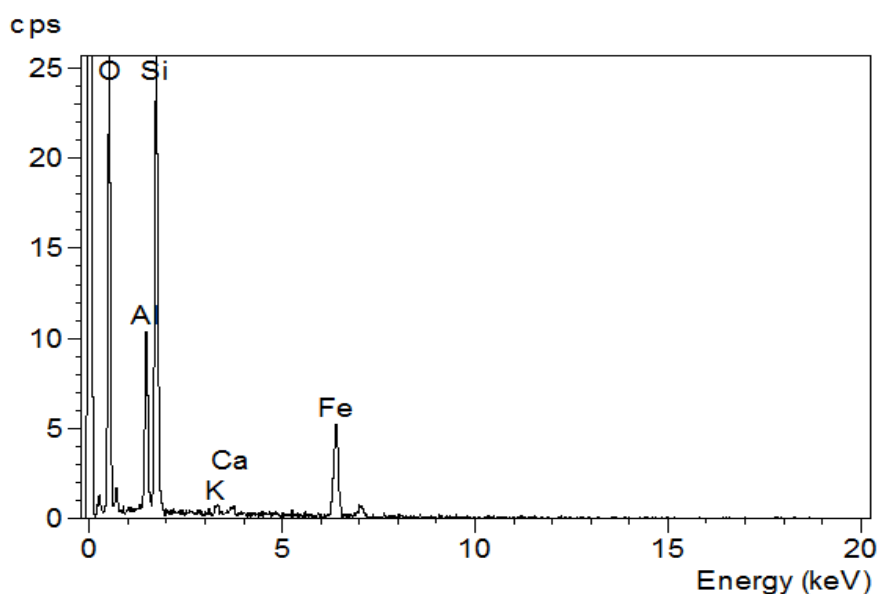


Figura 5.4 Composición de la clinoptilolita dopada con Fe

En la tabla 5.2 se tiene la composición elemental dela clinoptilolita después de doparla con la solución de hierro.

Tabla 5.2 Composición en por ciento elemento de la clinoptilolita dopada con hierro

Elemento	Elemento en % peso
O	62.03
Al	8.01
Si	19.36
K	0.45
Ca	0.40
Fe	9.75

Haciendo un análisis en cuanto a la composición de la clinoptilolita por medio de la caracterización EDS, se puede decir que al dopar la zeolita natural con la solución de hierro no afecta mucho la composición de esta, ya que el oxígeno y el silicio son los dos elementos más importantes que conforman la clinoptilolita. También, la concentración de hierro en la zeolita aumenta de 0.56 % a 9.75 % en peso.

5.1.2 Caracterización por área superficial específica (S_{BET})

En las isothermas de adsorción de N_2 , presión relativa (p/p^0) contra volumen adsorbido ($cm^3 g^{-1}$) a condiciones estándar de presión y temperatura por g de zeolita, a 77 K se puede observar en la figura 5.5 las isothermas de adsorción y desorción de la clinoptilolita natural.

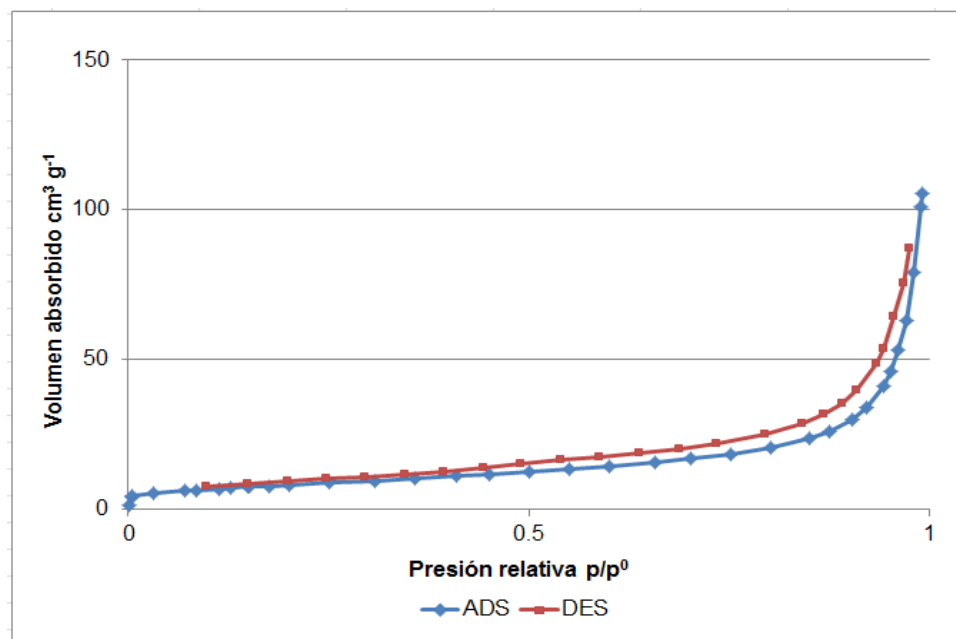


Figura 5.5 Isotherma de adsorción y desorción de la clinoptilolita antes de doparla con hierro

En la figura 5.6 se observan las isothermas de N_2 de adsorción y desorción que presenta la clinoptilolita dopada con hierro a condiciones estándar de presión y temperatura.

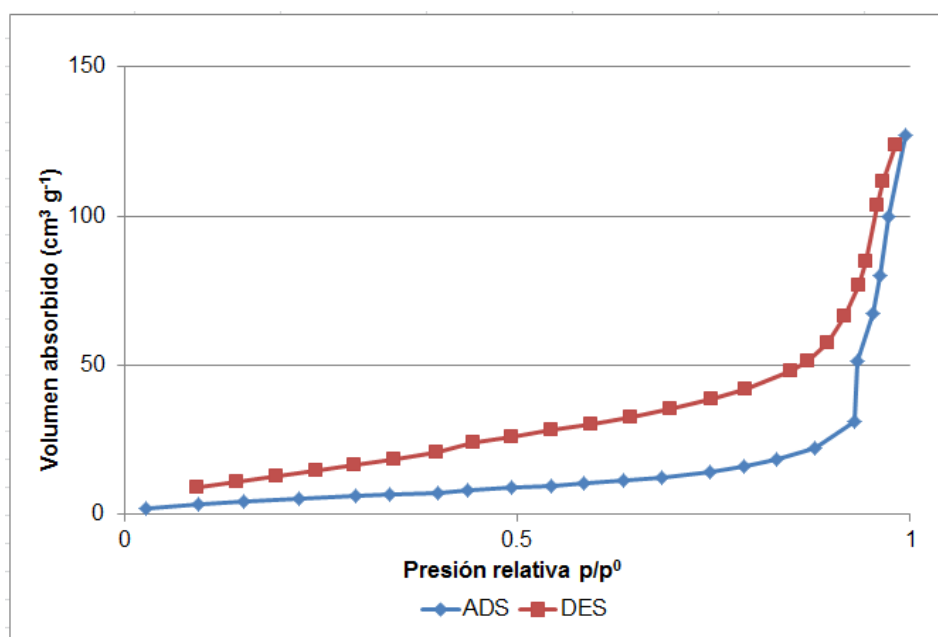


Figura 5.6 Isotherma de adsorción y desorción de la clinoptilolita dopada con hierro

En la tabla 5.3 se muestran los estudios texturales de la clinoptilolita natural y dopada con hierro.

Tabla 5.3 Parámetros de adsorción de la clinoptilolita

Muestra	BET				Langmuir	
	A_{S_B} [m ² g ⁻¹]	C_B	V_{Σ} [cm ³ g ⁻¹]	dp [nm]	A_{S_L} [m ² g ⁻¹]	B
Clinoptilolita antes de doparla con hierro	28.355	67.090	0.162	22.783	43.532	0.043
Clinoptilolita dopada con hierro	20.599	21.188	0.189	36.715	41.440	0.011

Donde

A_{S_B} es la superficie específica la cual se evaluó por el método de BET

C_B es la constante de BET

V_{Σ} es el volumen total de poro

d_p es el diámetro de poro de la partícula

As_L es la superficie específica evaluada por el método de Langmuir

B es la porosidad

En la tabla anterior se puede observar que el área superficial específica de la clinoptilolita sin dopar es mayor que el área superficial que tiene la clinoptilolita después de doparla con hierro, sin embargo el diámetro de poro que puede tener la clinoptilolita natural es menor al diámetro después de doparla, ya que la interacción del hierro con los cationes que contenía la clinoptilolita en principio permite que haya una expansión de diámetro de poro.

El área más representativa que se tiene de la clinoptilolita en la determinación de superficie es menos equívoca y suele realizarse adecuadamente por el método BET, ya que en ella se incluyen todos los casos de en los que los átomos neutros o moléculas de adsorbato interactúan con superficies, sin que tenga lugar compartición electrónica.

5.2 Caracterización del agua

A continuación, en la tabla 5.4 se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica del agua residual a la salida de las columnas de filtración antes del proceso de oxidación Fenton.

Tabla 5.4 Parámetros fisicoquímicos del agua residual inicial

Parámetro	pH	Conductividad eléctrica [μs/cm]	Color [Pt-Co]	Sólidos suspendidos [mg/L]	Turbiedad [FAU]	DQO [mg/L]
Media	7.17	1768.92	353.50	24.58	35.17	105.63
Error típico	0.02	175.52	50.32	3.68	4.34	9.08
Mediana	7.17	1550.00	335.00	25.00	31.00	99.00
Moda	7.18	1225.00	550.00	9.00	57.00	80.00
Desviación estándar	0.08	608.00	174.30	12.76	15.02	25.68
Varianza de la muestra	0.01	369666.27	30381.9	162.81	225.61	659.41
Curtosis	-0.84	-0.51	-1.21	-1.85	-1.26	-0.56
Coeficiente de asimetría	-0.10	1.11	0.27	0.03	0.65	0.91
Rango	0.24	1535.00	505.00	33.00	38.00	66.00
Mínimo	7.04	1225.00	145.00	9.00	20.00	80.00
Máximo	7.28	2760.00	650.00	42.00	58.00	146.00
Suma	85.98	21227.00	4242.00	295.00	422.00	845.00
Cuenta	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	8.00
Mayor (1)	7.28	2760.00	650.00	42.00	58.00	146.00
Menor(1)	7.04	1225.00	145.00	9.00	20.00	80.00
Nivel de confianza (95.0%)	0.05	386.31	110.75	8.11	9.54	21.47

En la tabla 5.5 se muestran los resultados de las características fisicoquímicas del agua tratada después de la aplicación del proceso de oxidación Fenton utilizando la columna empacada de clinoptilolita sin dopar (testigo) y una concentración a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno.

Tabla 5.5 Parámetros fisicoquímicos del agua tratada de la columna del testigo (clinoptilolita sin dopar) y una concentración a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno

Parámetro	pH	Conductividad eléctrica [μs/cm]	Color [Pt-Co]	Sólidos suspendidos [mg/L]	Turbiedad [FAU]	DQO [mg/L]
Media	7.82	3087.62	1213.38	38.38	59.05	40.90
Error típico	0.09	206.48	374.65	6.49	9.38	0.60
Mediana	7.96	2670.00	680.00	26.00	40.00	40.50
Moda	7.27	2640.00	389.00	23.00	40.00	40.00
Desviación estándar	0.41	946.20	1716.85	29.74	42.98	1.91
Varianza de la muestra	0.17	895299.05	2947579.65	884.35	1847.05	3.66
Curtosis	-1.70	2.94	15.14	2.56	5.86	-0.80
Coefficiente de asimetría	-0.20	2.13	3.74	1.98	2.44	0.30
Rango	1.07	2820.00	7814.00	94.00	169.00	6.00
Mínimo	7.27	2550.00	386.00	14.00	33.00	38.00
Máximo	8.34	5370.00	8200.00	108.00	202.00	44.00
Suma	164.15	64840.00	25481.00	806.00	1240.00	409.00
Cuenta	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00	10.00
Mayor (1)	8.34	5370.00	8200.00	108.00	202.00	44.00
Menor(1)	7.27	2550.00	386.00	14.00	33.00	38.00
Nivel de confianza (95.0%)	0.19	430.71	781.50	13.54	19.56	1.37

En la tabla 5.6 se muestran los resultados de las características fisicoquímicas del agua tratada después de la aplicación del proceso de oxidación Fenton utilizando una primer columna contenida en clinoptilolita dopada con hierro y una concentración a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno.

Tabla 5.6 Parámetros fisicoquímicos del agua tratada con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno

Parámetro	pH	Conductividad eléctrica [µs/cm]	Color [Pt-Co]	Sólidos suspendidos [mg/L]	Turbiedad [FAU]	DQO [mg/L]
Media	7.51	1247.55	288.42	20.42	30.76	61.52
Error típico	0.03	30.07	8.76	0.65	0.82	1.80
Mediana	7.42	1170.00	268.00	20.00	30.00	61.23
Moda	7.40	1170.00	231.00	21.00	25.00	60.37
Desviación estándar	0.17	172.73	50.30	3.76	4.72	8.80
Varianza de la muestra	0.03	29835.26	2530.00	14.13	22.25	77.52
Curtosis	-0.96	2.06	-1.39	-0.23	0.14	0.16
Coefficiente de asimetría	0.89	1.91	0.50	0.32	0.81	-0.28
Rango	0.46	532.00	137.00	15.00	18.00	36.22
Mínimo	7.36	1162.00	231.00	14.00	25.00	41.40
Máximo	7.82	1694.00	368.00	29.00	43.00	77.62
Suma	247.99	41169.00	9518.00	674.00	1015.00	1476.44
Cuenta	33.00	33.00	33.00	33.00	33.00	24.00
Mayor (1)	7.82	1694.00	368.00	29.00	43.00	77.62
Menor(1)	7.36	1162.00	231.00	14.00	25.00	41.40
Nivel de confianza (95.0%)	0.06	61.25	17.84	1.33	1.67	3.72

En la tabla 5.7 se muestran los resultados de las características fisicoquímicas del agua tratada después de la aplicación del proceso de oxidación Fenton utilizando una segunda columna empacada de clinoptilolita dopada con hierro y una concentración a 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno.

Tabla 5.7 Parámetros fisicoquímicos del agua tratada con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración a 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno

Parámetro	pH	Conductividad eléctrica [μs/cm]	Color [Pt-Co]	Sólidos suspendidos [mg/L]	Turbiedad [FAU]	DQO [mg/L]
Media	7.45	1574.75	200.28	13.04	21.44	89.03
Error típico	0.01	36.46	9.10	0.73	0.75	0.72
Mediana	7.44	1494.00	177.00	13.00	22.00	89.69
Moda	7.44	1463.00	138.00	17.00	16.00	89.69
Desviación estándar	0.08	275.24	68.68	5.47	5.66	5.20
Varianza de la muestra	0.01	75756.05	4717.60	29.96	32.00	27.08
Curtosis	-0.68	11.06	0.47	-0.25	-0.28	3.19
Coefficiente de asimetría	0.47	3.42	1.14	0.31	0.67	-1.81
Rango	0.28	1197.00	248.00	23.00	22.00	22.42
Mínimo	7.34	1463.00	127.00	4.00	13.00	74.17
Máximo	7.62	2660.00	375.00	27.00	35.00	96.59
Suma	424.70	89761.00	11416.00	743.00	1222.00	4629.39
Cuenta	57.00	57.00	57.00	57.00	57.00	52.00
Mayor (1)	7.62	2660.00	375.00	27.00	35.00	96.59
Menor(1)	7.34	1463.00	127.00	4.00	13.00	74.17
Nivel de confianza (95.0%)	0.02	73.03	18.22	1.45	1.50	1.45

Haciendo un análisis en cuanto a los resultados de la caracterización fisicoquímica del agua, se puede observar que en todos los parámetros a excepción del pH hay una reducción mínima en el agua residual respecto a la del agua tratada por la oxidación Fenton utilizando clinoptilolita dopada. Sin embargo, utilizando una columna de clinoptilolita sin dopar no hay

reducción en ninguno de los parámetros, esto puede ser por la calidad del agua alimentada a la columna.

5.3 Oxidación de la DQO por el proceso de Fenton

A continuación, en la figura 5.7 se muestra la materia orgánica oxidada, medida como DQO en mg/L, para el testigo; la columna con clinoptilolita sin dopar y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno. Las barras de error en las figuras, representan la desviación estándar en cada uno de los experimentos, las cuales en algunos casos no se visualizan porque presentaron valores menores a 0.001. Los mg/L de DQO oxidada se calcularon para cada tiempo t con la diferencia de la concentración inicial y la concentración al tiempo t .

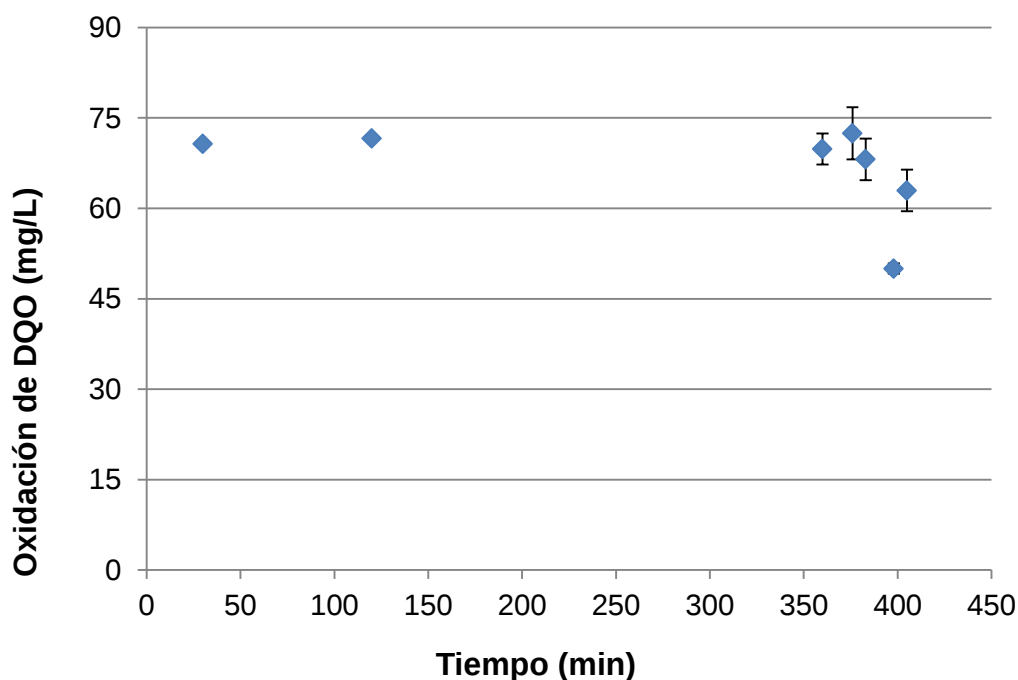


Figura 5.7 Oxidación de DQO en la columna con clinoptilolita sin dopar y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno (testigo)

En la figura 5.8 se muestran los resultados de la oxidación de DQO para el proceso Fenton con la clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno.

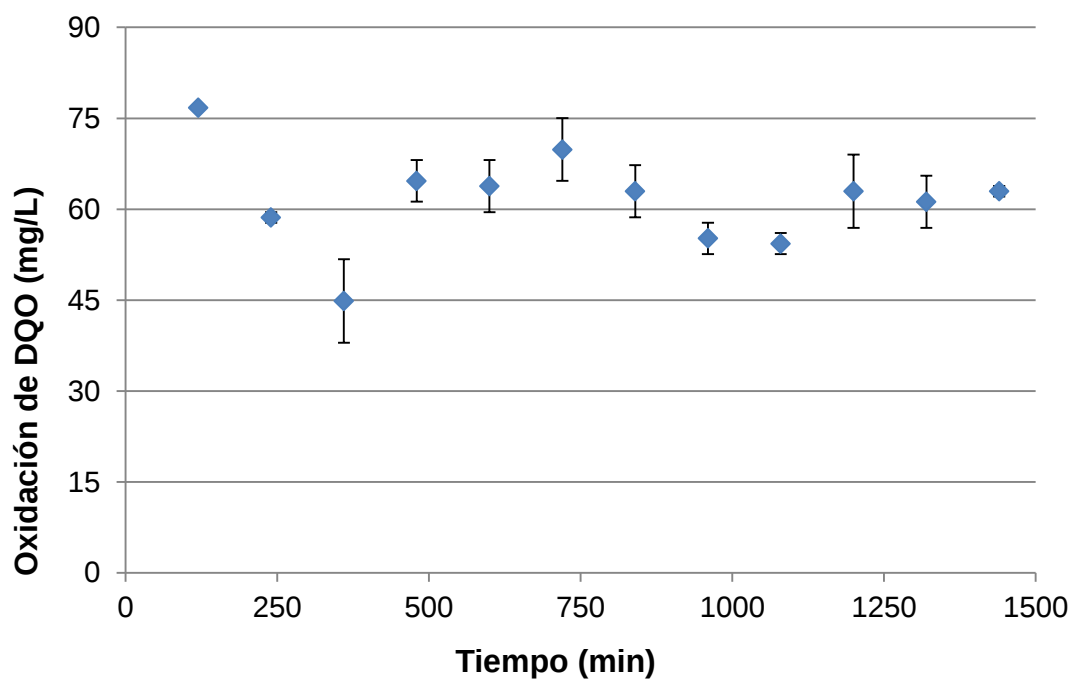


Figura 5.8 Oxidación de la DQO en el proceso Fenton con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno

En la figura 5.9 se muestran los resultados de la oxidación de DQO para el proceso Fenton con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno.

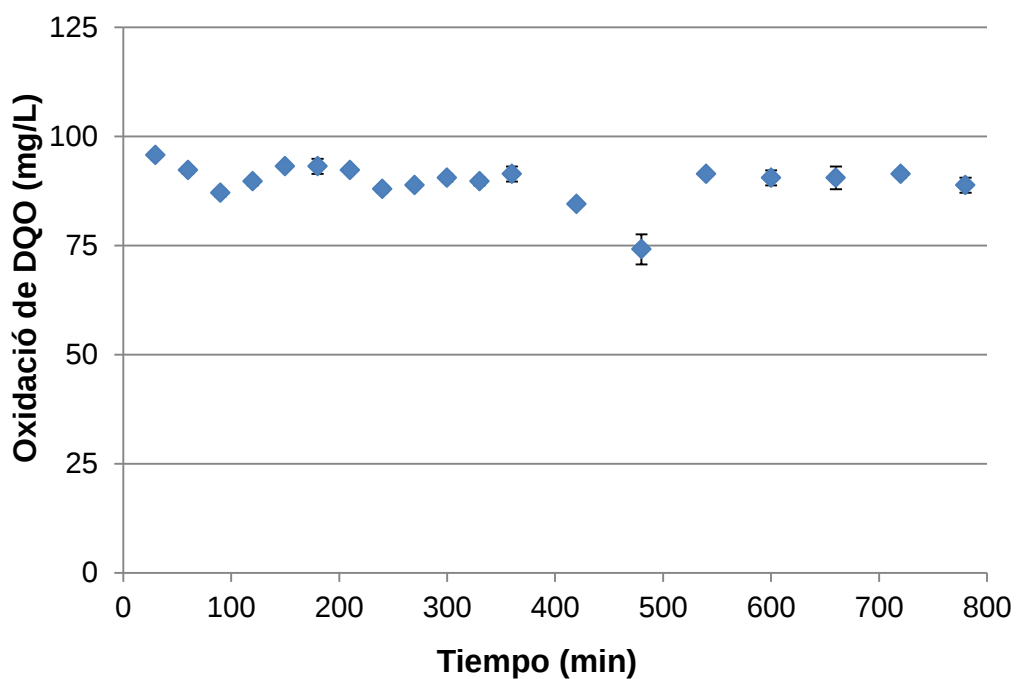


Figura 5.9 Oxidación de la DQO para el proceso Fenton con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 336.99 mg/L ppm de peróxido de hidrógeno

Las figuras 5.7, 5.8 y 5.9 presentan una oxidación de materia orgánica de tendencia casi uniforme, se puede observar que la desviación estándar de la figura 5.8 es variable a comparación con las otras dos figuras, esto se puede explicar debido a la variación que existe en la calidad del agua filtrada empleada para la aplicación de cada prueba de los procesos de oxidación.

La mayor oxidación de materia que existe para las tres pruebas es al instante en que el peróxido de hidrógeno se pone en contacto con la clinoptilolita, sin embargo se puede observar que en todas las muestras en la oxidación de DQO se mantiene constante a través del tiempo.

5.4 Eficiencia en el proceso de oxidación Fenton

Una mayor eficiencia indica una mayor oxidación de materia orgánica con respecto a la concentración inicial, a continuación se muestra en la figura 5.10 la eficiencia que se obtuvo en el testigo con una concentración a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno.

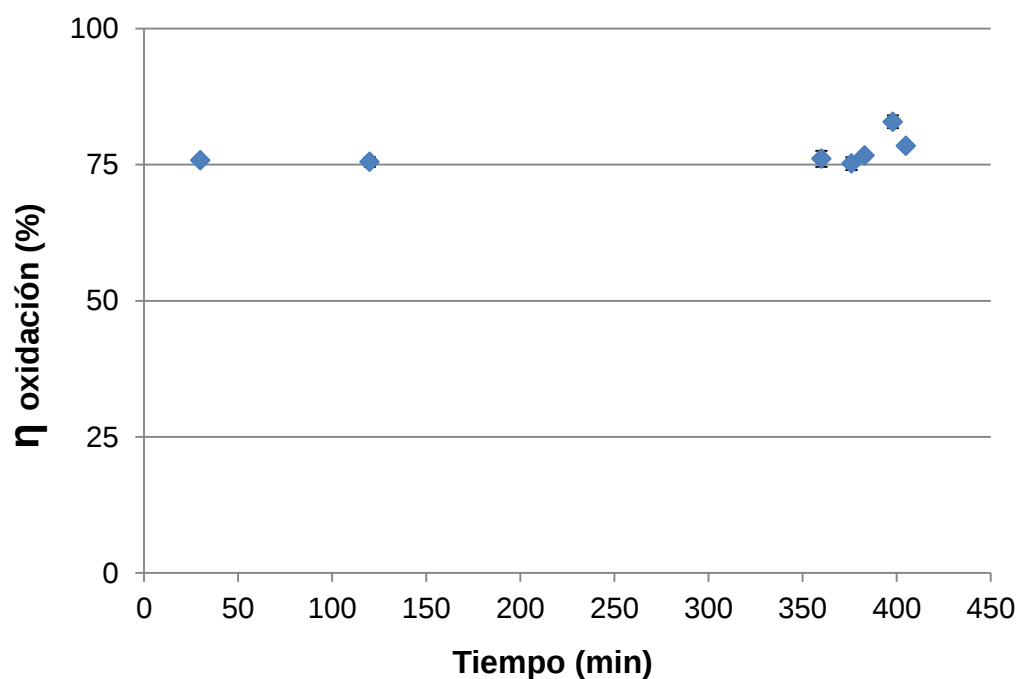


Figura 5.10 Eficiencia de oxidación de materia orgánica en la columna con clinoptilolita sin dopar y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno (testigo)

En la figura 5.11 se muestran las eficiencias que se obtuvieron en el proceso de Fenton utilizando la concentración a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando la primera columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro.

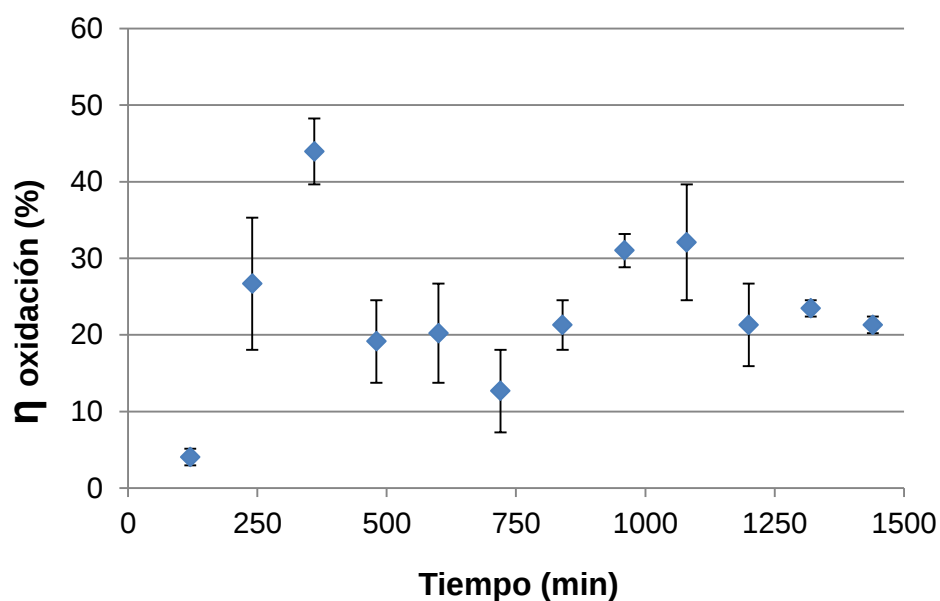


Figura 5.11 Eficiencia de oxidación de materia orgánica en la columna con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno

En la figura 5.12 se muestran las eficiencias que se obtuvieron utilizando la concentración a 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando la segunda columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro para el proceso de oxidación de Fenton.

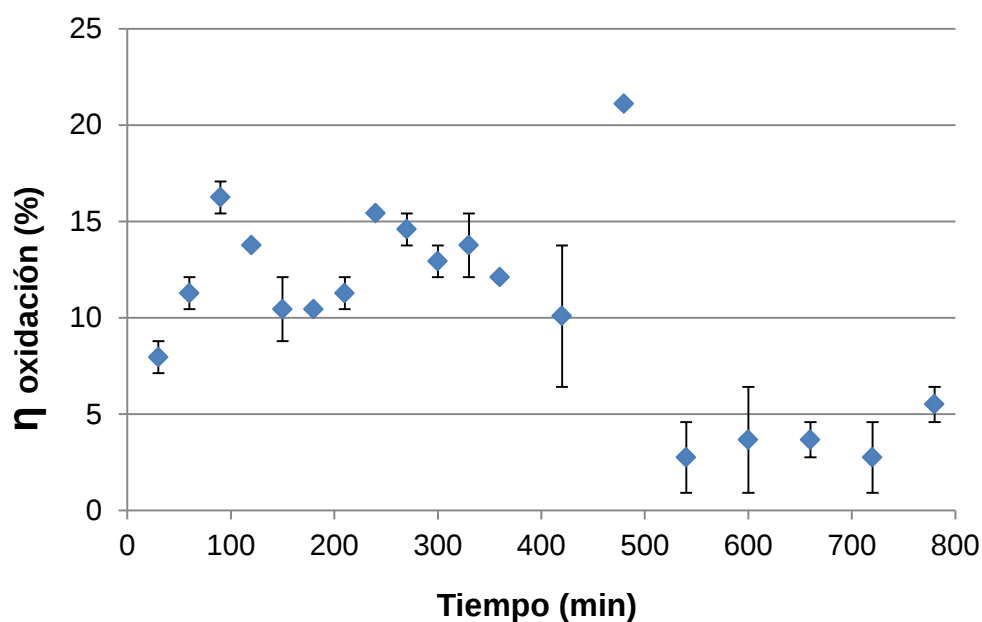


Figura 5.12 Eficiencia de oxidación de materia orgánica en el proceso Fenton con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno

Las eficiencias anteriores se determinaron con base en la cantidad de DQO oxidada para cada experimento realizado. De igual manera en las figuras 5.10, 5.11 y 5.12 se observa que existe una variación en la desviación estándar para cada muestra, esto es por la calidad de agua que se empleó para cada prueba realizada.

Comparando las eficiencias de oxidación anteriores, empleando las columnas con clinoptilolita dopada con hierro, se tiene que utilizando una concentración en línea de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno las eficiencias de oxidación se encuentran entre el 4.07% y 43.94%, mientras que cuando se emplea una concentración en línea de 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno las eficiencias de oxidación se encuentran entre el 2.75% y 21.10%. Sin embargo, las mayores eficiencias de oxidación se obtuvieron al utilizar la columna de clinoptilolita sin dopar, estas están alrededor del 75%.

Se hizo una revisión bibliográfica tratando de dar una explicación de porqué hay una mayor eficiencia al utilizar sólo la columna de clinoptilolita sin dopar que utilizando un sistema Fenton, más sin embargo no se tiene algún registro de esta interacción de zeolita natural con peróxido de hidrógeno.

Para las figuras 5.11 y 5.12, en las que se utiliza una columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro se muestran que las eficiencias aumentan conforme se ponen en contacto con peróxido de hidrógeno, sin embargo mientras transcurre el tiempo las eficiencias disminuyen. Por otro lado en la figura 5.10 en la que se utiliza una columna empacada sólo con clinoptilolita las eficiencias se mantienen constantes, hasta que cercanos a los 400 min existe un ligero aumento de eficiencia de oxidación.

5.5 Oxidación de DQO por peróxido de hidrógeno alimentado

En esta sección se realiza un análisis de los mg de DQO oxidados con respecto a la cantidad suministrada de peróxido de hidrógeno en mg, lo cual indica un panorama de cómo es que influye el peróxido dentro del proceso de oxidación de Fenton.

La figura 5.13 muestra los mg de DQO oxidados respecto a los mg de peróxido de hidrógeno alimentado para la columna del testigo.

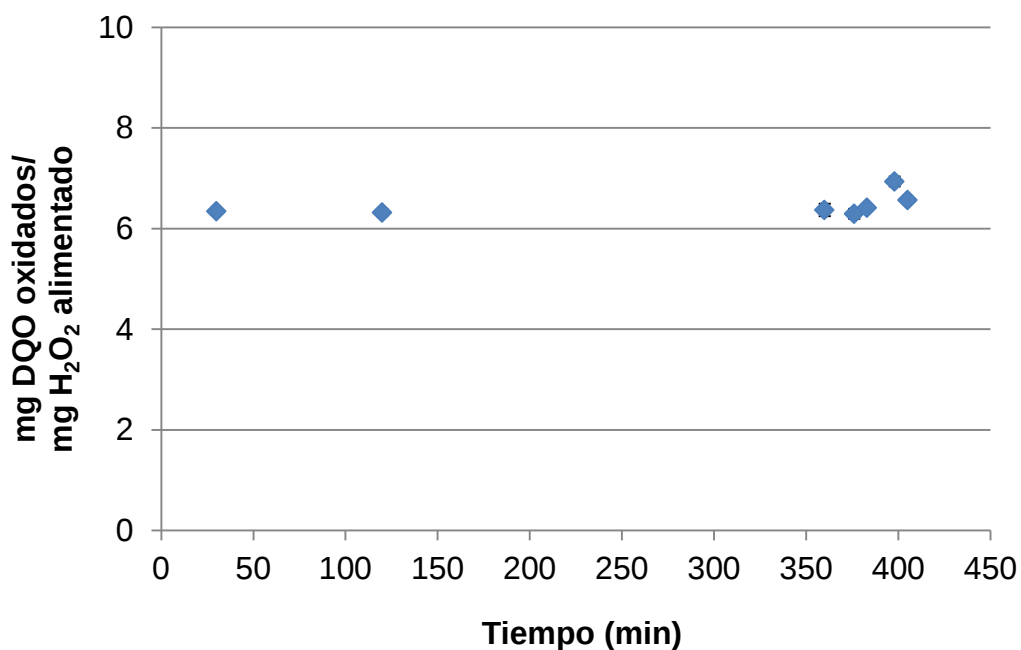


Figura 5.13 Oxidación de la DQO por peróxido de hidrógeno alimentado en la columna con clinoptilolita sin dopar y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno (testigo)

En la figura 5.14 se muestran los mg de DQO oxidados respecto a los mg de peróxido de hidrógeno alimentado cuando se utilizó la clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno.

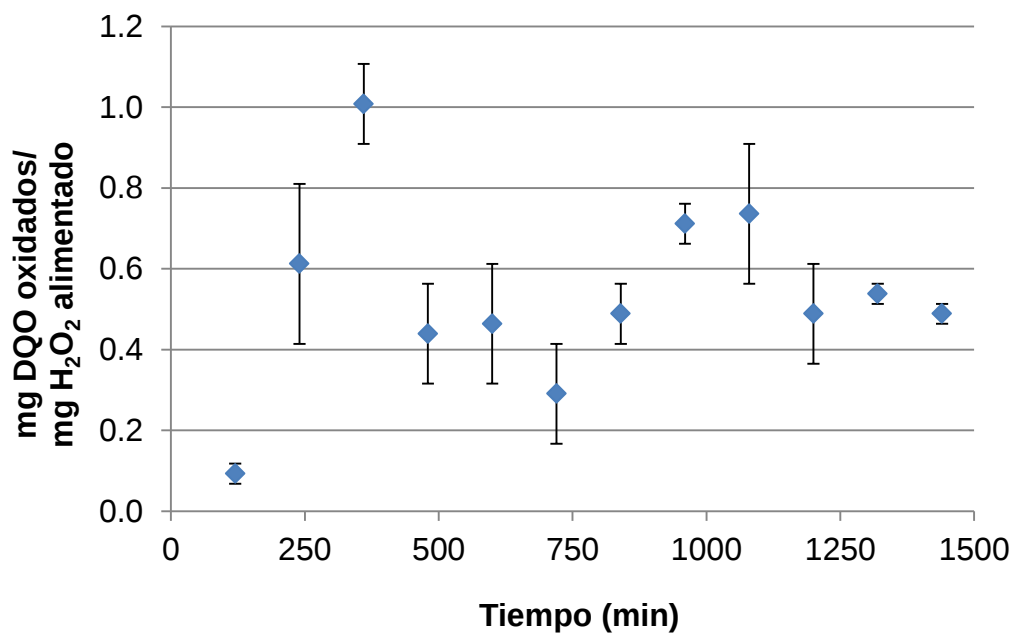


Figura 5.14 Oxidación de la DQO por peróxido de hidrógeno alimentado para la columna con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno

En la figura 5.15 se muestran los mg de DQO oxidados respecto a los mg de peróxido de hidrógeno alimentado cuando se utiliza una concentración a 336.99 mg/L en la segunda columna empacada de clinoptilolita dopada en hierro.

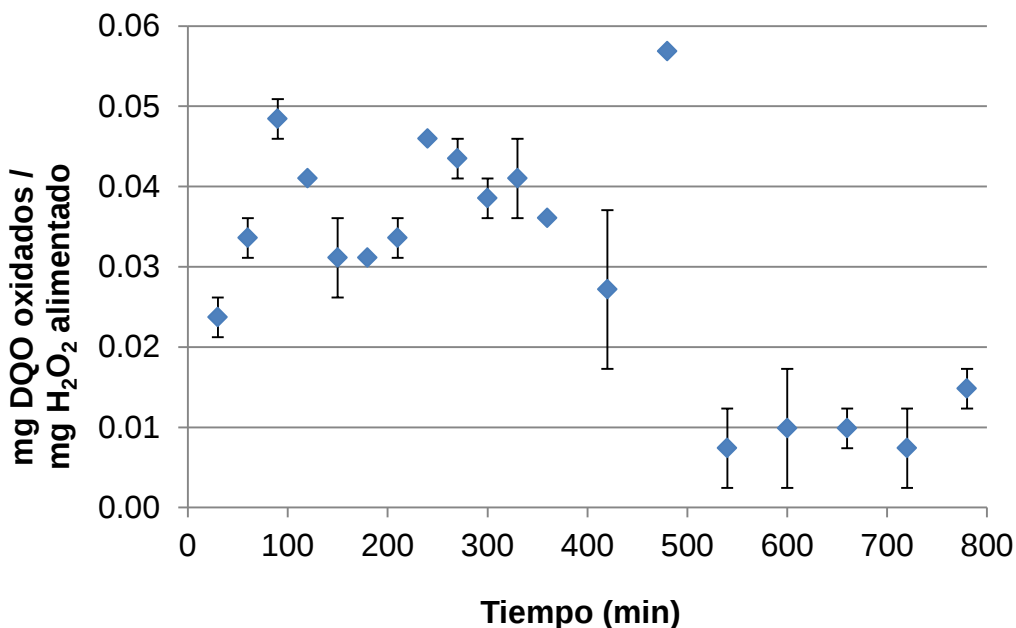


Figura 5.15 Oxidación de la DQO por peróxido de hidrógeno alimentado en la columna con clinoptilolita dopada con hierro y una concentración de 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno

Comparando los mg de DQO oxidados por peróxido alimentado de las columnas que se empaquetaron con clinoptilolita dopada con hierro de las figuras 5.14 y 5.15, se puede observar que para la concentración de 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno éstos están entre 0.09 y 1.01, mientras que para la concentración de 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno están entre 0.01 y 0.06 mg de DQO.

También se puede observar que los mayores mg de DQO oxidados por mg de peróxido alimentado ocurren en los primeros 300 min de contacto y mientras transcurre el tiempo de contacto los mg de DQO oxidados por mg de peróxido alimentado disminuyen, por lo que puede existir un agotamiento de adsorción en la zeolita.

Sin embargo, en la figura 5.13 se observa que los mg de DQO oxidados por mg de peróxido alimentado fueron mayores con la columna del testigo que con el proceso Fenton ya que estos valores se mantuvieron constantes entre 6.29 y 6.94 mg de DQO oxidados por mg de peróxido de hidrógeno alimentado sin importar el tiempo de contacto.

Finalmente, comparando las tres figuras 5.13, 5.14 y 5.15 se puede decir que entre más pequeña sea la cantidad de mg de peróxido de hidrógeno que se alimente, mayor serán los mg de DQO que se oxiden y que la variación en la desviación estándar de las pruebas anteriores nuevamente se puede decir que puede ser a causa de la calidad de agua que se utilizó al realizar el muestreo.

5.6 Comparación de las eficiencias de oxidación de materia orgánica evaluadas en la PPTAR de la UAM-A

En esta sección se comparan las eficiencias de oxidación de materia orgánica en agua residual con otros procesos de oxidación avanzada que se han evaluado anteriormente en la PPTAR de la UAM-A

La tabla 5.8 muestra las condiciones experimentales de los procesos de oxidación realizados en la PPTAR anteriormente (Vaquero et al., 2014).

Tabla 5.8 Condiciones experimentales para los procesos de oxidación realizados en la PPTAR anteriormente (Vaquero et al., 2014)

Proceso de oxidación	Flujo de agua residual [L/min]	Concentración de H ₂ O ₂ [mg/L]	Símbolo
Fenton configuración A	30	40	FA-L-B
	30	80	FA-A-A
UV-Fenton configuración A	45	40	UVFA-A-B
	45	80	UVFA-A-A
UV-Fenton configuración B	45	40	UVFB-A-B
	30	40	UVFB-B-B
	45	80	UVFB-A-A
	30	80	UVFB-B-A
UV-peróxido de hidrógeno	45	40	UVH2O2-A-B
	30	40	UVH2O2-B-B
	45	80	UV-H2O2-A-A
	30	80	UV-H2O2-B-A
Peróxido de hidrógeno	30	40	H2O2-B-B
	30	80	H2O2-B-A

La figura 5.16 muestra las configuraciones A y B de los procesos de oxidación y la figura 5.17 muestra las eficiencias de oxidación de los procesos de la tabla anterior (Vaquero *et al.*, 2014).

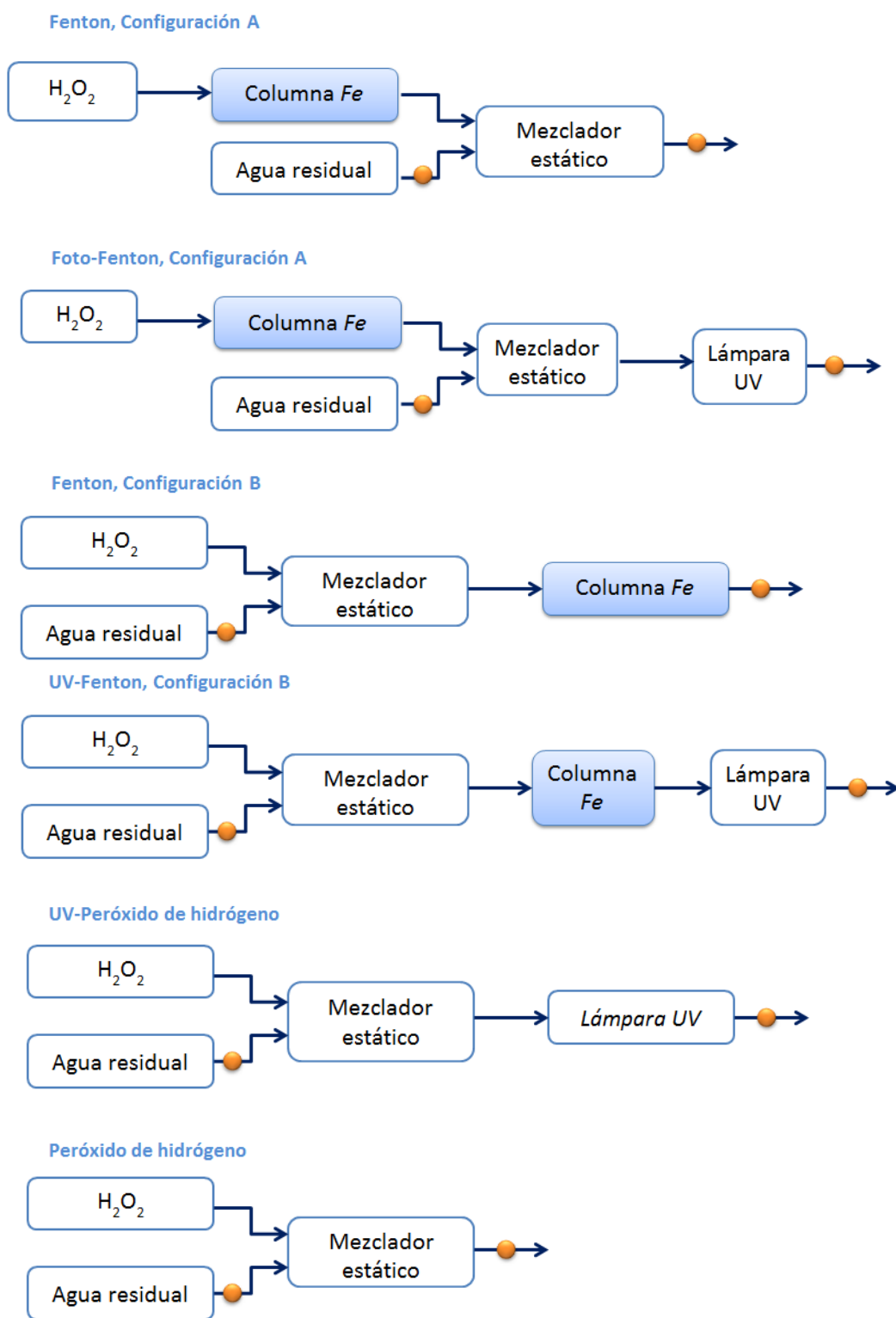


Figura 5.16 Configuraciones A y B de los procesos de oxidación (Vaquero *et al.*, 2014)

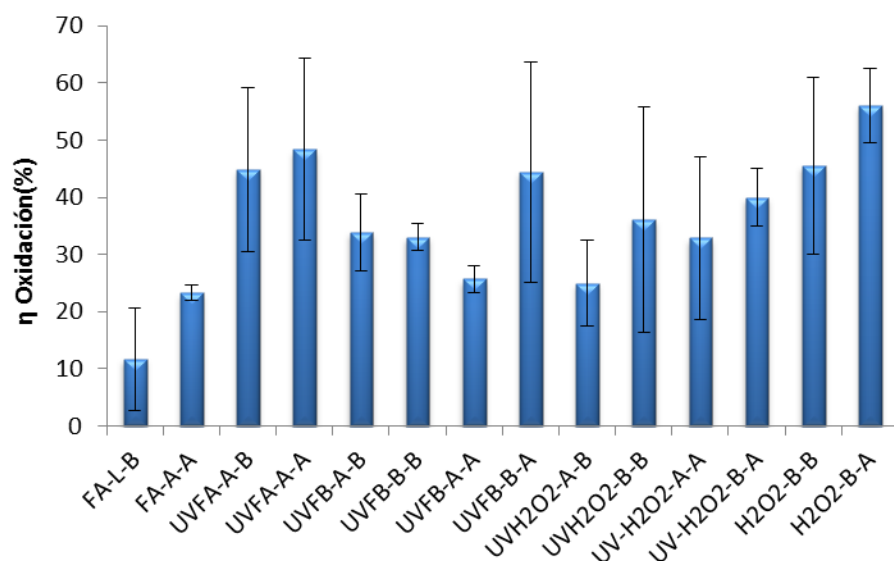


Figura 5.17 Eficiencia oxidación de materia orgánica (configuración A Fenton (FA), UV-Fenton configuración A (UVFA), UV-Fenton configuración B (UVFB), peróxido de foto hidrógeno (UVP) o el peróxido de hidrógeno (P)), el flujo de aguas residuales (30 L / min (B) o 45 L / min (A)) y la concentración de peróxido de hidrógeno (40 mg / l (B) o 80 mg / l (A)) (Vaquero *et al.*, 2014)

Las eficiencias de oxidación más altas con el proceso de Fenton con virutas de hierro como catalizador se encuentran entre 10% y 24%, mientras que para el proceso Fenton con zeolita dopada con hierro están entre 4.07% y 43.94%.

En cambio, la eficiencia más alta empleando solamente peróxido de hidrógeno se reporta en 56% de oxidación de materia orgánica, y en el presente trabajo tiene eficiencias de alrededor del 75 % con la columna de clinoptilolita sin dopar. Por lo que se supone que la clinoptilolita interactúa con el peróxido de hidrógeno de forma tal que mejora la eficiencia de oxidación de materia orgánica.

6. CONCLUSIONES

En este proyecto se evaluó la factibilidad de la oxidación de materia orgánica en aguas residuales provenientes de la PPTAR de la UAM-A, mediante un sistema de Fenton utilizando clinoptilolita dopada con hierro y también empleando una columna testigo (columna empacada con clinoptilolita sin dopar).

De acuerdo a los resultados de este proyecto es posible decir que se cumplieron los objetivos planteados inicialmente, ya que se determinaron los parámetros de diseño empleados para un sistema Fenton de oxidación de materia orgánica siendo éstos: la concentración en línea de 33.69 mg/L y 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno, el flujo de peróxido (0.1395 mL/min) y el flujo de agua residual (4 mL/min).

Es importante mencionar que para la realización de este proyecto se trabajó con agua residual real, es por ello que existe una variabilidad natural en su calidad, ya que las características del agua residual en la PPTAR dependen del número de personas que se encuentran en las instalaciones de la universidad y de factores ambientales como la precipitación pluvial.

En cuanto a la evaluación de eficiencias de oxidación de materia orgánica que se presentaron al utilizar clinoptilolita dopada con hierro y peróxido de hidrógeno en un sistema Fenton, fueron más altas las eficiencias de oxidación empleando una concentración menor (33.69 mg/L) de peróxido de hidrógeno que al utilizar concentraciones altas (336.99 mg/L). Sin embargo, la eficiencia de oxidación de materia orgánica más alta que se registró fue cuando se utilizó una columna empacada de clinoptilolita sin dopar al contacto con concentraciones bajas de peróxido de hidrógeno, con eficiencias del 75 %.

Las evaluaciones de oxidación de materia orgánica con clinoptilolita dopada con hierro y peróxido de hidrógeno se compararon con otros procesos de oxidación utilizados en la PPTAR, por lo que al utilizar clinoptilolita dopada con hierro en un sistema Fenton y a concentraciones bajas de peróxido de hidrógeno el proceso oxidativo resultó ser más eficiente, de 4.07% a 43.94%, comparativamente que utilizando solamente virutas de hierro, con 10% a 24% de eficiencia.

La evaluación de eficiencia de oxidación de materia orgánica empleando solamente peróxido de hidrógeno con clinoptilolita ($\eta=75\%$), han sido superiores a las evaluaciones de oxidación utilizadas en la PPTAR ($\eta= 56\%$), por lo que se cree que la clinoptilolita tiene cierto efecto interactuando con el peróxido de hidrógeno que resulta en eficiencias de oxidación mayores.

Se recomienda una investigación del comportamiento químico que existe en la columna empacada de las zeolitas naturales al contacto con peróxido de hidrógeno que favorece al sistema en la oxidación de DQO contenida en las aguas residuales.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Aragón, G., León, A., Manrique, J., Moreno, A., García, M. A., Vázquez, A. (2012). *Manual del usuario Sistema de Microbombeo*. UAM-Azcapotzalco, Departamento de Energía de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería.
- CONAGUA -Comisión Nacional del Agua. (2012a). *Atlas del agua en México*, [en línea], Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, recuperado de www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/SGP-36-12 [Fecha de consulta 6 de mayo de 2013].
- CONAGUA - Comisión Nacional del Agua. (2012b). *Inventario nacional de plantas municipales de potabilización y detratamiento de aguas residuales en operación*, [en línea], Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, recuperado de: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones> [Fecha de consulta 15 de enero de 2014].
- Curia M.V. (2010). *Técnicas de caracterización*, [en línea], Universidad Nacional de la Plata de: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_T%C3%A9nicas_de_caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_generales.pdf?sequence=8 [Fecha de consulta: 19 de febrero de 2014].
- Delgado, V. F. (2010). *Síntesis de zeolita y mediante el método de silanización de núcleos*. Proyecto Terminal de Licenciatura. España, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnológica, Universidad Rey Juan Carlos .
- Domènech, X., F. Jardim, W., I.Litter, M. (2001). *Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes*. Read CYTED VII-G, 3, 26.
- EPA - Environmental Protection Agency (2011). *Folleto informativo de tecnología de aguas residuales*, [en línea], Municipal Technology Brach, recuperado de: http://water.epa.gov/aboutow/owm/upload/2004_07_07_septics_cs-99-062.pdf [Fecha de consulta 27 de enero de 2014].

EPA - Environmental Protection Agency (2009). *A Citizen's guide to chemical oxidation*, [en línea], Municipal Technology Brach, recuperado de: <http://www.epa.gov/superfund/action> [Fecha de consulta 22 de enero de 2014].

Fernández, A., Letón, P., Rosal, R., Villar, S. (2010). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*, [en línea], Biblioteca en Ciencia y tecnología, recuperado de: <http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion> [Fecha de consulta: 23 de enero de 2014].

Florencia, M. (2009). *Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y controlador ambiental*. Trabajo de Tesis Doctoral. Argentina, Departamento de Química, Universidad Nacional de la Plata.

Forero, J. E., Ortiz, O. P., Rios, F. (2010). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería*. Ciencia Tecnología y Futuro, 3(1), 97-109.

García, J. C., Castellanos, M. P., Fernández, J., Daza, C. E. (2012). *Oxidación de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe_2O_3 soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas*. Universitas Scientiarum, 17(13), 304-314.

Halbinger, C., Ramírez, R. M., Durán, A. (2009). *Eliminación de amoníaco en aguas residuales clarificadas por el proceso de intercambio iónico con zeolitas*. Tesis de Licenciatura. México, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Hernández, M., Rojas, F., Portillo, R., Castelán, R., Pérez, G. (2010). *Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita*. Superficies y Vacío, 3(5), 51-56.

López, M., Hernández, M. Á., Barahona, C. R. (2010). *Physicochemical properties of treated clinoptilolite whit fertilizers to use as additive to the cultivation of pleurotus ostreatus*. Terra Latinoamericana, 28(3), 247-254.

- Method 2540. (1992). *Standars methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health, 18th Edition ed. Washington, D.C.
- Method HACH, (2005), *Chemical oxygen demand (COD) standard methods for the examination of water and wastewater american publish health association*. Washington DC: Edition 1997.
- Montiel, A., Balcázar, M., Fernández, V., Morales, J., Valera, J. (2013). *Eliminación de flúor en agua potable utilizando zeolita natural (clinoptilolita)*. Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud, 15(2), 10-14.
- Muñoz, C. A. (2008). *Caracterización y tratamiento de aguas residuales*. Tesis de Licenciatura. México, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Muñoz, A. E. (2011). *Proceso Fenton y foto-Fenton para la oxidación de efluentes generadas de una planta de celulosa Kraft*. Tesis de Maestría. Brasil, Programa de posgrado en tecnología de pulpa y papel, Universidad de Vicosá.
- Núñez, Y. E. (2009). *Estudio de una zeolita natural del tipo clinoptilolita activada y no activada y su actividad en la deshidratación de alcoholes*. Tesis de Licenciatura. Cumaná, Departamento de Química, Universidad de Oriente Núcleo de Sucre.
- NMX-AA-08-SCFI-2000. Determinación del pH. México: Dirección General de Normas, Secretaria de Comercio y Fomento Industrial.
- NMX-AA-093-SCFI.-2000. Análisis de agua determinación de la conductividad electrolítica-método de prueba (cancela a la NMX-AA-093-1984).
- Obregón, R. (2005). *Investigación de actividad y selectividad de la zeolita natural clinoptilolita como catalizador para la obtención de compuestos alquilaromáticos*. Tesis de Doctorado. México, Facultad de Ciencias Fisico- Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León.

- Ortiz, G. B. (2009). *Descontaminación de aguas por medio de la reacción de foto-Fenton Heterogénea*. Tesis de Doctorado. Santa Fe, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.
- Ostrooumov, M. (2008). *Zeolitas de México: Diversidad mineralógica y aplicaciones*, [en línea], Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, recuperado de: <http://www.mineralog.net/wp-content/uploads/2011/09/ZeolitasMexico.pdf> [Fecha de consulta 22 de mayo de 2013].
- Pavón, T., Briones, R. (2010). *Evaluación del efecto de la temperatura en la oxidación de cadmio, cobre, hierro, níquel, plomo y zinc de la agua utilizando zeolita natural tipo clinoptilolita*, [en línea], Universidad Nacional Autónoma de México, recuperado de: <http://www.zeocat.es/docs/aguametalspesados.pdf> [Fecha de consulta 28 de enero de 2014].
- Procedures manual colorimeter. (1997-2004). Suspended solids photometric method manual.: HACH company.
- Rodríguez, T., Botelho, D., Cleto, E. (2008). *Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta*. Tesis de Licenciatura. Colombia, Facultad de Ingeniería, Universidad Militar Nueva Granada.
- Sánchez, F. (2008). *Tratamientos combiandos físico-químicos y de oxidación para la depuración de aguas residuales de la industria corchera*. Tesis Doctoral. Badajoz, Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura.
- SE -Secretaría de Economía. (2001). NMX-AA-079-SCFI-2001. *Determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas- método de prueba* (Cancela a la NMX-AA-079-1986), [en línea], México, recuperado de: <http://www.economia.gob.mx/> [Fecha de consulta 24 de mayo de 2013].
- Tekbas, M., Yatmaz, H., Bektas, N. (2008). *Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst*. Microporous and Mesoporous Materials, 115, 594–602.

- Terkim, Ltda. (2009). *Las zeolitas son una alternativa*, [en línea], TERKIM SAS, recuperado de: <http://terkimltda.com/web/inicio/35-new-joomla-templates/50-zeolitas> [Fecha de consulta 25 de mayo de 2013].
- Urbina, E., Baca, G. A., Nuñez, R., Colinas, M. T. (2011). *Zeolita como sustrato en el cultivo hidropónico de gerbera*. Terra Latinoamericana, 29(4), 387-394.
- Vargas, A. V. (2010). *Electrogeneración de reactivo de Fenton para el tratamiento de aguas residuales*. Tesis de Maestría. México, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Vaquero, X., Vázquez, A., Beltrán, M., González, A., Velasco, M. (2014). Oxidation of Organic Matter in Wastewater with Fenton, Photo-Fenton, Photo-Hydrogen Peroxide and Hydrogen Peroxide. International Conference on Biological, Civil and Environmental Engineering.
- Vizcaino, B. E. (1998). *Identificación y caracterización de la zeolita natural tipo clinoptilolita*. Tesis de Maestría. México, Facultad de Ciencias Físico- Matemático, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Wang, S., Peng, Y. (2010). *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*. Chemical Engineering Journal, 156, 11-24.

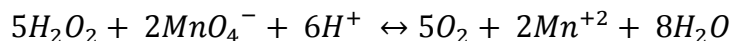
ANEXOS

En esta sección se anexan la elaboración de la preparación de los reactivos que se requieren para la realización de las pruebas del proceso de oxidación Fenton heterogéneo.

Anexo A. Preparación del peróxido de hidrógeno

Para la valoración del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se emplea la técnica de titulación permanganométrica de peróxido de hidrógeno. Esta técnica utiliza el permanganato de potasio ($KMnO_4$), éste es un sólido cristalino color púrpura, soluble en agua, con alto poder oxidante. En la realización de la titulación no es necesaria la adición de indicadores debido a que el punto final es indicado mediante la coloración púrpura del ión permanganato. Sin embargo, el $KMnO_4$ es inestable, además que la materia orgánica lo reduce. No obstante, soluciones de $KMnO_4$ en concentraciones superiores a 0.02 N y en completa oscuridad, son estables durante meses.

El peróxido de hidrógeno, en medio ácido, reacciona con el $KMnO_4$, como se muestra en la siguiente ecuación:



Procedimiento:

- Pesar aproximadamente 1 g de H_2O_2
- Aforar a 50 mL con agua desionizada
- Agregar 5 mL de esta solución a un matraz Erlenmeyer de 250 mL
- Agregar 50 mL de agua desionizada y 2 mL de H_2SO_4 concentrado
- Titular con $KMnO_4$ 0.3 N hasta obtener un vire color amarillo paja
- Registrar el volumen gastado

Cálculos

$$\%H_2O_2 = \frac{(mL\ KMnO_4 * 5)(N_{KMnO_4})(0.01701)(1000)}{g\ H_2O_2 * 5}$$

Valoración de la disolución de permanganato de potasio (KMnO₄)

Procedimiento:

- Poner a secar 2 g de oxalato de sodio (Na₂C₂O₄) en la estufa a 110°C durante 12 h
- Pesar 0.35 g de Na₂C₂O₄ con exactitud, debido a que este peso será usado en los cálculos para la determinación de la molaridad del KMnO₄
- Adicionar 50 mL de agua desionizada, hasta obtener una mezcla homogénea
- Pasar la mezcla a un matraz Erlenmeyer de 250 mL
- Agregar 20 mL de H₂SO₄ 2 M
- Calentar hasta obtener una temperatura constante entre 80 y 92 °C
- Titular con la solución de KMnO₄ hasta obtener un color lila claro
- Registrar el volumen gastado

Cálculos

$$M_{KMnO_4} = \frac{g\ Na_2C_2O_4}{(A - B)(0.33505)}$$

A =Volumen de KMnO₄ gastado en la muestra

B = Volumen de KMnO₄ gastado del testigo (agua desionizada)

Anexo B. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en aguas residuales y residuales tratadas de la PPTAR

La PPTAR se manejan dos tipos de viales para pruebas de DQO, los de baja concentración que van de 3 a 150 ppm y los de alta concentración que van de 20 a 1,500 ppm. Para este proyecto se manejan viales de DQO para baja concentración.

Preparación de la solución de catalasa para la anulación de interferencia positiva del H_2O_2 en las pruebas de DQO_{final}

La catalasa es una enzima antioxidante presente en la mayoría de los organismos aerobios, las catalasas catalizan la disminución del H_2O_2 en agua y oxígeno evitando la formación del radical hidroxilo y el oxígeno que son muy reactivos¹.

La actividad enzimática se expresa en unidades internacionales (U), definiéndose una unidad como la transformación de 1 μ mol de producto por minuto durante la reacción enzimática².

¹ Díaz, A. (2002). *La estructura de las catalasas*, [en línea], Instituto de Fisiología Celular, recuperado de: http://sirio.uacj.mx/ICB/RedCIB/REB/2003/06/2003-2_LA%20ESTRUC_.pdf [Fecha de consulta 19 de febrero de 2014].

² Torres, L. E. (n.d). *Determinación de la actividad de catalasa*, [en línea], Ciencias de la Salud, recuperado de: http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1020147522/1020147522_03.pdf [Fecha de consulta 23 de octubre de 2013].

$$U = 1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{min}}$$

Bioquímicamente la actividad enzimática se expresa por unidad de volumen, esto es U/mL. Una unidad de catalasa se descompone 1 μmol de H_2O_2 por min a pH 7 y 25 °C aproximadamente³.

El frasco de catalasa de hígado de bovino utilizada para este experimento contiene 1,300,000 U/mL.

Procedimiento:

Para ambas concentraciones de H_2O_2 que se manejaron en este experimento, el procedimiento que se llevó a cabo es el siguiente:

- Tomar 1 mL del vial de catalasa
 - Aforar a 50 mL con agua desionizada
 - Medir 2 mL de esta solución y aforar a 5 mL con agua residual tratada
 - Agregar 2 mL de esta solución a un vial para pruebas de DQO
-

³Torres, L. E. (n.d). *Determinación de la actividad de catalasa*, [en línea], Ciencias de la Salud, recuperado de: http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1020147522/1020147522_03.pdf [Fecha de consulta 23 de octubre de 2013].

Nota: para realizar el testigo (muestra testigo), se tomó 2 mL de la primera solución y se aforó a 5 mL de agua destilada. De esta solución se tomaron 2mL y se agregaron al tubo de DQO.

A continuación se describe el procedimiento general para la determinación de DQO:

- Utilizando una micropipeta tome 2 mL de agua destilada (muestra testigo o testigo)*
- Agregar las alícuotas a los tubos de DQO
- Tapar y colocar los tubos en una parrilla con agitación para homogenizar la solución
- Después de agitar perfectamente colocar los tubos en una gradilla
- Encender el reactor HACH modelo C 9800 y girar la perilla a 30 min para dar comienzo al precalentamiento
- Colocar los tubos cuando el reactor ya este caliente
- Girar la perilla del reactor a 120 min para comenzar la digestión de los tubos
- Retirar los tubos del reactor al término de la digestión y colocarlos en una gradilla
- Dejar enfriar los tubos a temperatura ambiente
- Lavar los tubos con jabón y agua y secarlos perfectamente
- Colocar nuevamente los tubos en la gradilla y taparlos con una franela para dejar reposarlos
- Encender el colorímetro DR/890 y colocar el adaptador para tubos HACH
- Presionar la tecla PROGRAM para llamar al programa de DQO
- Escribir con las teclas numéricas el número **16** y presionar la tecla ENTER
- Introducir en la celda del colorímetro el tubo de la muestra testigo, tapar el colorímetro y presionar la tecla ZERO
- Retirar el tubo con la muestra testigo

- Introducir en la celda del colorímetro uno de los tubos de ensayo HACH conteniendo la muestra, tapar el colorímetro y presionar la tecla READ
- Tomar la lectura

*Para las muestras de DQO_{inicial} se tomó 1 mL de residual y 1 mL de agua desionizada.

Anexo C. Resultados de la determinación de DQO en el proceso de oxidación

En el siguiente anexo se muestran los resultados obtenidos de la determinación de DQO del agua residual antes y después en los procesos de oxidación.

Tabla A1 Determinación de la oxidación DQO a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno en la columna con clinoptilolita sin dopar (testigo)

No. de muestra	Volumen de muestra en el análisis [mL]	Tiempo [min]	Lectura HACH DQO1 [mg/L]	Lectura HACH DQO2 [mg/L]	Corrección por dilución (flujo de H ₂ O ₂) DQO1 [mg/L]	Corrección por dilución (flujo de H ₂ O ₂) DQO2 [mg/L]	Dilución por catalasa DQO1 [mg/L]	Dilución por catalasa DQO2 [mg/L]	Desviación estándar	DQO [mg/L]
Inicial	1	0	143	146	292	292	292	292	0.00	292.00
1	2	30	41	41	42.43	42.43	70.72	70.72	0.00	70.72
2	2	120	43	40	44.50	41.40	74.17	68.99	2.59	71.58
3	2	360	43	38	44.50	39.33	74.17	65.54	4.31	69.85
4	2	376	44	40	45.53	41.40	75.89	68.99	3.45	72.44
5	2	383	40	39	41.40	40.36	68.99	67.27	0.86	68.13
6	2	398	27	31	27.94	32.08	46.57	53.47	3.45	50.02
7	2	405	36	37	37.26	38.29	62.09	63.82	0.86	62.96

Tabla A2 Determinación de la eficiencia de oxidación a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno en la columna con clinoptilolita sin dopar (testigo)

No. de muestra	Tiempo [min]	Lectura HACH DQO1 [mg/L]	Lectura HACH DQO2 [mg/L]	Corrección por dilución (flujo de H ₂ O ₂) DQO1 [mg/L]	Corrección por dilución (flujo de H ₂ O ₂) DQO2 [mg/L]	Dilución por catalasa DQO1 [mg/L]	Dilución por catalasa DQO2 [mg/L]	η_1 Oxidación	η_2 Oxidación	Desviación estándar	η promedio Oxidación
Inicial	0	143	146	292	292	292	292				
1	30	41	41	42.43	42.43	70.72	70.72	75.78	75.78	0.00	75.78
2	120	43	40	44.50	41.40	74.17	68.99	74.60	76.37	0.89	75.49
3	360	43	38	44.50	39.33	74.17	65.54	74.60	77.55	1.48	76.08
4	376	44	40	45.53	41.40	75.89	68.99	74.01	76.37	1.18	75.19
5	383	40	39	41.40	40.36	68.99	67.27	76.37	76.96	0.30	76.67
6	398	27	31	27.94	32.08	46.57	53.47	84.05	81.69	1.18	82.87
7	405	36	37	37.26	38.29	62.09	63.82	78.74	78.14	0.30	78.44

Tabla A3 Determinación de los mg de oxidación DQO por mg de peróxido alimentado a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno en la columna con clinoptilolita sin dopar (testigo)

No. de muestra	Tiempo [min]	Lectura HACH DQO1 [mg/L]	Lectura HACH DQO2 [mg/L]	DQO1 oxidada [mg]	DQO2 oxidada [mg]	H ₂ O ₂ alimentado [mg]	DQO1 oxidación / H ₂ O ₂ alimentado	DQO2 oxidación / H ₂ O ₂ alimentado	Desviación estándar	DQO oxidada / H ₂ O ₂ alimentado promedio [mg]
Inicial	0	143	146							
1	30	41	41	26.55	26.55	4.19	6.34	6.34	0.00	6.34
2	120	43	40	104.56	107.04	16.74	6.24	6.39	0.07	6.32
3	360	43	38	313.68	326.10	50.23	6.24	6.49	0.12	6.37
4	376	44	40	325.03	335.40	52.47	6.19	6.39	0.10	6.29
5	383	40	39	341.65	344.29	53.44	6.39	6.44	0.02	6.42
6	398	27	31	390.72	379.74	55.54	7.04	6.84	0.10	6.94
7	405	36	37	372.45	369.65	56.51	6.59	6.54	0.02	6.57

Tabla A4 Determinación de la oxidación DQO a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando una columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro

No. de muestra	Volumen de muestra en el análisis [mL]	Tiempo [min]	Lectura HACH DQO1 [mg/L]	Lectura HACH DQO2 [mg/L]	Corrección por dilución (flujo de H ₂ O ₂) DQO1 [mg/L]	Corrección por dilución (flujo de H ₂ O ₂) DQO2 [mg/L]	Dilución por catalasa DQO1 [mg/L]	Dilución por catalasa DQO2 [mg/L]	Desviación estándar	DQO [mg/L]
Inicial	1	0	40	40	80	80	80	80	0.00	80.00
1	2	120	45	44	46.57	45.53	77.62	75.89	0.86	76.75
2	2	240	38	30	39.33	31.05	65.54	51.74	6.90	58.64
3	2	360	24	28	24.84	28.98	41.40	48.29	3.45	44.85
4	2	480	40	35	41.40	36.22	68.99	60.37	4.31	64.68
5	2	600	34	40	35.19	41.40	58.64	68.99	5.17	63.82
6	2	720	43	38	44.50	39.33	74.17	65.54	4.31	69.85
7	2	840	35	38	36.22	39.33	60.37	65.54	2.59	62.96
8	2	960	33	31	34.15	32.08	56.92	53.47	1.72	55.19
9	2	1080	35	28	36.22	28.98	60.37	48.29	6.04	54.33
10	2	1200	39	34	40.36	35.19	67.27	58.64	4.31	62.96
11	2	1320	35	36	36.22	37.26	60.37	62.09	0.86	61.23
12	2	1440	36	37	37.26	38.29	62.09	63.82	0.86	62.96

Tabla A5 Determinación de la eficiencia de oxidación a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando una columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro

No. de muestra	Tiempo [min]	Lectura HACH DQO1 [mg/L]	Lectura HACH DQO2 [mg/L]	Corrección por dilución (flujo de H ₂ O ₂) DQO1 [mg/L]	Corrección por dilución (flujo de H ₂ O ₂) DQO2 [mg/L]	Dilución por catalasa DQO1 [mg/L]	Dilución por catalasa DQO2 [mg/L]	η_1 Oxidación	η_2 Oxidación	Desviación estándar	η promedio Oxidación
Inicial	0	40	40	80	80	80	80				
1	120	45	44	46.57	45.53	77.62	75.89	2.98	5.14	1.08	4.06
2	240	38	30	39.33	31.05	65.54	51.74	18.07	35.32	8.62	26.70
3	360	24	28	24.84	28.98	41.40	48.29	48.26	39.63	4.31	43.94
4	480	40	35	41.40	36.22	68.99	60.37	13.76	24.54	5.39	19.15
5	600	34	40	35.19	41.40	58.64	68.99	26.70	13.76	6.47	20.23
6	720	43	38	44.50	39.33	74.17	65.54	7.29	18.07	5.39	12.68
7	840	35	38	36.22	39.33	60.37	65.54	24.54	18.07	3.23	21.31
8	960	33	31	34.15	32.08	56.92	53.47	28.85	33.16	2.16	31.01
9	1080	35	28	36.22	28.98	60.37	48.29	24.54	39.63	7.55	32.09
10	1200	39	34	40.36	35.19	67.27	58.64	15.92	26.70	5.39	21.31
11	1320	35	36	36.22	37.26	60.37	62.09	24.54	22.38	1.08	23.46
12	1440	36	37	37.26	38.29	62.09	63.82	22.38	20.23	1.08	21.31

Tabla A6 Determinación de los mg de oxidación DQO por mg de peróxido alimentado oxidación a 33.69 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando una columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro

No. de muestra	Tiempo [min]	Lectura HACH DQO1 [mg/L]	Lectura HACH DQO2 [mg/L]	DQO1 oxidada [mg]	DQO2 oxidada [mg]	H ₂ O ₂ alimentado [mg]	DQO1 oxidación / H ₂ O ₂ alimentado	DQO2 oxidación / H ₂ O ₂ alimentado	Desviación estándar	DQO oxidada / H ₂ O ₂ alimentado promedio [mg]
Inicial	0	40	40							
1	120	45	44	1.14	1.97	16.74	0.07	0.12	0.02	0.09
2	240	38	30	13.88	27.13	33.49	0.41	0.81	0.20	0.61
3	360	24	28	55.59	45.66	50.23	1.11	0.91	0.10	1.01
4	480	40	35	21.13	37.69	66.98	0.32	0.56	0.12	0.44
5	600	34	40	51.26	26.42	83.72	0.61	0.32	0.15	0.46
6	720	43	38	16.80	41.64	100.47	0.17	0.41	0.12	0.29
7	840	35	38	65.96	48.58	117.21	0.56	0.41	0.07	0.49
8	960	33	31	88.63	101.88	133.96	0.66	0.76	0.05	0.71
9	1080	35	28	84.81	136.97	150.70	0.56	0.91	0.17	0.74
10	1200	39	34	61.12	102.51	167.45	0.36	0.61	0.12	0.49
11	1320	35	36	103.66	94.55	184.19	0.56	0.51	0.02	0.54
12	1440	36	37	103.14	93.21	200.94	0.51	0.46	0.02	0.49

Tabla A7 Determinación de la oxidación DQO a 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando una columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro

No. de muestra	Volumen de muestra en el análisis [mL]	Tiempo [min]	Lectura HACH DQO1 [mg/L]	Lectura HACH DQO2 [mg/L]	Corrección por dilución (flujo de H ₂ O ₂) DQO1 [mg/L]	Corrección por dilución (flujo de H ₂ O ₂) DQO2 [mg/L]	Dilución por catalasa DQO1 [mg/L]	Dilución por catalasa DQO2 [mg/L]	Desviación estándar	DQO [mg/L]
Inicia l	1	0	52	52	104	104	104	104	0.00	104.00
1	2	30	55	56	56.92	57.95	94.86	96.59	0.86	95.73
2	2	60	53	54	54.85	55.88	91.41	93.14	0.86	92.28
3	2	90	51	50	52.78	51.74	87.97	86.24	0.86	87.10
4	2	120	52	52	53.81	53.81	89.69	89.69	0.00	89.69
5	2	150	55	53	56.92	54.85	94.86	91.41	1.72	93.14
6	2	180	54	54	55.88	55.88	93.14	93.14	0.00	93.14
7	2	210	54	53	55.88	54.85	93.14	91.41	0.86	92.28
8	2	240	51	51	52.78	52.78	87.97	87.97	0.00	87.97
9	2	270	52	51	53.81	52.78	89.69	87.97	0.86	88.83
10	2	300	52	53	53.81	54.85	89.69	91.41	0.86	90.55
11	2	330	51	53	52.78	54.85	87.97	91.41	1.72	89.69
12	2	360	53	53	54.85	54.85	91.41	91.41	0.00	91.41
13	2	420	47	51	48.64	52.78	81.07	87.97	3.45	84.52
14	2	480	43	43	44.50	44.50	74.17	74.17	0.00	74.17
15	2	540	52	54	53.81	55.88	89.69	93.14	1.72	91.41
16	2	600	51	54	52.78	55.88	87.97	93.14	2.59	90.55
17	2	660	53	52	54.85	53.81	91.41	89.69	0.86	90.55
18	2	720	54	52	55.88	53.81	93.14	89.69	1.72	91.41
19	2	780	52	51	53.81	52.78	89.69	87.97	0.86	88.83

Tabla A8 Determinación de la eficiencia de oxidación a 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando una columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro

No. de muestra	Tiempo [min]	Lectura HACH DQO 1 [mg/L]	Lectura HACH DQO 2 [mg/L]	Corrección por dilución (flujo de H ₂ O ₂) DQO1 [mg/L]	Corrección por dilución (flujo de H ₂ O ₂) DQO2 [mg/L]	Dilución por catalasa DQO1 [mg/L]	Dilución por catalasa DQO2 [mg/L]	η_1 Oxidación	η_2 Oxidación	Desviación estándar	η promedio oxidación
Inicia I	0	52	52	104	104	104	104				
1	30	55	56	56.92	57.95	94.86	96.59	8.78	7.13	0.83	7.95
2	60	53	54	54.85	55.88	91.41	93.14	12.10	10.44	0.83	11.27
3	90	51	50	52.78	51.74	87.97	86.24	15.42	17.08	0.83	16.25
4	120	52	52	53.81	53.81	89.69	89.69	13.76	13.76	0.00	13.76
5	150	55	53	56.92	54.85	94.86	91.41	8.78	12.10	1.66	10.44
6	180	54	54	55.88	55.88	93.14	93.14	10.44	10.44	0.00	10.44
7	210	54	53	55.88	54.85	93.14	91.41	10.44	12.10	0.83	11.27
8	240	51	51	52.78	52.78	87.97	87.97	15.42	15.42	0.00	15.42
9	270	52	51	53.81	52.78	89.69	87.97	13.76	15.42	0.83	14.59
10	300	52	53	53.81	54.85	89.69	91.41	13.76	12.10	0.83	12.93
11	330	51	53	52.78	54.85	87.97	91.41	15.42	12.10	1.66	13.76
12	360	53	53	54.85	54.85	91.41	91.41	12.10	12.10	0.00	12.10
13	420	47	51	48.64	52.78	81.07	87.97	13.76	6.42	3.67	10.09
14	480	43	43	44.50	44.50	74.17	74.17	21.10	21.10	0.00	21.10
15	540	52	54	53.81	55.88	89.69	93.14	4.59	0.92	1.83	2.75
16	600	51	54	52.78	55.88	87.97	93.14	6.42	0.92	2.75	3.67
17	660	53	52	54.85	53.81	91.41	89.69	2.75	4.59	0.92	3.67
18	720	54	52	55.88	53.81	93.14	89.69	0.92	4.59	1.83	2.75
19	780	52	51	53.81	52.78	89.69	87.97	4.59	6.42	0.92	5.50

Tabla A9 Determinación de los mg de oxidación DQO por mg de peróxido alimentado a 336.99 mg/L de peróxido de hidrógeno empleando una columna empacada con clinoptilolita dopada con hierro

No. de muestra	Tiempo [min]	Lectura HACH DQO1 [mg/L]	Lectura HACH DQO2 [mg/L]	DQO1 oxidada [mg]	DQO2 oxidada [mg]	H ₂ O ₂ alimentado [mg]	DQO ₁ oxidada / H ₂ O ₂ alimentado [mg]	DQO ₂ oxidada / H ₂ O ₂ alimentado [mg]	Desviación estándar	DQO oxidada / H ₂ O ₂ alimentado promedio [mg]
Inicial	0	52	52							
1	30	55	56	1.10	0.89	41.86	0.03	0.02	0.00	0.02
2	60	53	54	3.02	2.61	83.72	0.04	0.03	0.00	0.03
3	90	51	50	5.77	6.39	125.59	0.05	0.05	0.00	0.05
4	120	52	52	6.87	6.87	167.45	0.04	0.04	0.00	0.04
5	150	55	53	5.48	7.55	209.31	0.03	0.04	0.00	0.03
6	180	54	54	7.82	7.82	251.17	0.03	0.03	0.00	0.03
7	210	54	53	9.12	10.57	293.03	0.03	0.04	0.00	0.03
8	240	51	51	15.39	15.39	334.90	0.05	0.05	0.00	0.05
9	270	52	51	15.45	17.32	376.76	0.04	0.05	0.00	0.04
10	300	52	53	17.17	15.10	418.62	0.04	0.04	0.00	0.04
11	330	51	53	21.17	16.61	460.48	0.05	0.04	0.00	0.04
12	360	53	53	18.12	18.12	502.34	0.04	0.04	0.00	0.04
13	420	47	51	3.10	1.45	83.72	0.04	0.02	0.01	0.03
14	480	43	43	9.52	9.52	167.45	0.06	0.06	0.00	0.06
15	540	52	54	3.10	0.62	251.17	0.01	0.00	0.00	0.01
16	600	51	54	5.79	0.83	334.90	0.02	0.00	0.01	0.01
17	660	53	52	3.10	5.17	418.62	0.01	0.01	0.00	0.01
18	720	54	52	1.24	6.21	502.34	0.00	0.01	0.00	0.01
19	780	52	51	7.24	10.14	586.07	0.01	0.02	0.00	0.01