

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA
CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES



Bernal Judith Lucina y Cáceres Carolina Alejandra

Directora: Dra. Laura Gabriela Fernández

Co-Directora: Dra. Toschi Florencia

Proyecto Integrador Profesional – Ingeniería Química

Laboratorio de operaciones – Departamento de Química –

Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional del Comahue

Noviembre-2022



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Resumen

En el presente trabajo, se trató un efluente de una empresa lavadora de piezas de la industria del petróleo, con el fin de disminuir el valor de DQO al dispuesto por el decreto 790/99 que reglamenta la ley provincial N.º899, “código de aguas” (250 mg/L). Para esto, se propusieron distintos procesos de separación, haciendo uso de agentes materiales, energéticos y trenes de etapas de separación, para aumentar el porcentaje de reducción de DQO.

Dentro de los agentes materiales utilizados para la adsorción de contaminantes, se encuentran las organoarcillas, previamente modificadas mediante el método de grafting. Luego de realizar un screening de las mismas, se encontró que la arcilla EsVAq obtuvo los resultados más favorables, con un rendimiento del 56 %, 1,5 h de contacto y un dosaje de 3 g/L.

Otro de los agentes materiales estudiados fueron dos tipos de coagulantes: sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) y cloruro férrico (FeCl_3). Luego de su estudio, resultó que el sulfato de aluminio presentó mayor rendimiento, mejor tiempo de sedimentación, concentración óptima y reducción de porcentaje de DQO (63,8%).

Para aumentar el porcentaje de reducción de DQO, se analizó la aplicación de trenes de etapas de separación, ya que con una única etapa no se logró el valor deseado. Se obtuvo la mejor performance, para una primera etapa con sulfato de aluminio con una concentración de 400 mg/L y, como segunda etapa la aplicación de los reactivos de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mL/L}$ y $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ mM}$), obteniendo una reducción global de DQO de 44,3 % con un valor de DQO final de 1002 mg/L.

Aún luego de aplicar los trenes de separación no se alcanzaron los valores de DQO deseados, es por esto que se propuso la aplicación de un proceso con membranas, para los cuales se obtuvo porcentajes de reducción similar a los obtenidos con organoarcillas y coagulantes. Por último, se propuso aplicar el método de Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mL/L}$, $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ mM}$ y luz) como única etapa, obteniendo un porcentaje de reducción de 94,6 %, con un valor final de DQO de 151 mg/L, logrando así llegar a especificación.

Como última etapa de separación se propuso la utilización de una columna de arena modificada mediante el método de grafting con el reactivo Silques 172E, que le otorga propiedades hidrofóbicas, obteniendo un porcentaje de reducción de DQO de 2,5%.

Palabras claves: DQO, organoarcillas, oxidantes, coagulantes.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Abstract

In the present research work an effluent from a regional business, that washes objects that are in contact with hydrocarbons, was treated with different processes with the purpose of reducing the COD until 250 mg/ L. Some separation processes were proposed, making use of material agents, energetic agents and separation stages, with the intention of increasing the reduction percentage of COD.

In the first place, one of the material agents used for the adsorption of contaminants was organoclays. They were previously modified by a grafting method to improve their qualities. After doing a screening of them, EsVAq organoclay had the most favorable results with 56 % of efficiency, 1,5 hours of contact and 3g/L of dosage.

In the second place, two types of coagulants were used to contact the effluent. They were Aluminum Sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) and Iron Chloride (FeCl_3). The analysis showed the efficiency of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ was higher than FeCl_3 . It had better time to sedimentation as well as ideal concentration and percentage of reduction of COD (64,8 %).

To get a higher percentage of reduction of COD, stages of separation were applied, considering that one stage wasn't enough to reduce to the ideal value of COD. The best performance obtained was as the first stage the effluent contacted aluminum sulfate (400 mg/L). The second stage was the application of an oxidative substance called Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mL/L}$ y $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ mM}$). These processes achieved a global percent reduction of COD from 44,3 % and a final value of COD from 1002 mg/L.

After the last tests, a membrane process was proposed in order to reduce the COD value until the desired one. As a result of this test, reduction percentages were similar to the ones obtained with organoclays and coagulants. Lastly, the Photo-Fenton Method was applied obtaining the reduction percentage of 94,6 % and the final value of COD was 151 mg/L.

A last separation stage was suggested as a sand column. The sand was previously modified by grafting method with Silquest 172E reactive. This substance provided the sand with hydrophobic properties. This process obtained a reduction value of COD of 2,5 %.

Keywords: COD, organoclays, oxidizing, coagulants.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Agradecimientos

Queremos agradecer en primer lugar a nuestra directora y codirectora, Dra. Laura Fernández y Dra. Florencia Toschi, por abrirnos las puertas del laboratorio en épocas de pandemia cuando todo era incierto, por su tiempo, predisposición y paciencia. Queremos agradecerles por su apoyo, no solo en este proyecto, si no en el trascurso de la carrera. Son grandes docentes y excelentes personas.

Agradecer a Estefanía Demel, de la empresa Mata Negra, quien brindó las muestras de agua para el análisis realizado en este proyecto.

Agradecer de todo corazón a nuestras familias, por el constante y firme apoyo a lo largo de estos años, por la oportunidad que nos brindaron de estudiar, siendo esa nuestra única preocupación. Por su paciencia, su fe en nosotras, por levantarnos y empujarnos cada vez que no podíamos seguir. Los amamos inmensamente.

Agradecer a nuestros amigos que nos acompañaron en este trayecto aún sin compartir la misma carrera, pero si el esfuerzo que esta conlleva.

A lo largo de nuestra carrera nos fuimos encontrando con distintos compañeros, con quienes supimos apoyarnos, darnos aliento y aprender unos de los otros para lograr el objetivo común. Sin darnos cuenta estos compañeros se convirtieron en amigos con quienes compartimos horas de estudio, comidas, aventuras y momentos difíciles que se presentaron. Lo mejor es que nunca faltaron las risas. A todos ellos, muchas gracias.

En especial a nuestro compañero y gran amigo, con quien compartimos toda nuestra carrera y, además, tuvimos la suerte de compartir este trabajo final, agradecerle por su compañerismo, apoyo y los grandes valores que trasmite como persona. Gracias Abel Rico, espero que nunca falten tus mates.

Muchas gracias a todos, a los que están y a los que nos acompañan desde otro lado, por formar parte de nuestras vidas y de este final de carrera.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Índice

Capítulo 1 : Introducción	1
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos.....	7
1.2.1. Objetivos Generales.....	7
1.2.2. Objetivos Particulares	8
1.3. Revisión bibliográfica	8
Capítulo 2 : Materiales y Metodología	10
2.1. Material de estudio.....	10
2.2. Materiales	12
2.2.1. Arenas	12
2.2.2. Adsorción con organoarcillas.....	13
2.2.3. Reactivos Químicos	14
2.2.4. Membranas	15
2.2.5. Equipos.....	17
2.3. Metodología	19
2.3.1. Silanización de arenas.....	20
2.3.2. Columna de arena	26
2.3.3. Adsorción con organoarcillas.....	27
2.3.4. Combinaciones	29
2.3.5. Oxidantes fuertes	31
2.3.6. Membranas	35
2.3.7. Determinación de DQO	40



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Capítulo 3 : Resultados y discusión.....	42
3.1. Mediciones de DQO.....	42
3.1.1. Contacto con arcillas.....	42
3.1.2. Combinación en serie.....	50
3.1.3. Proceso de Foto-Fenton	66
3.1.4. Tratamiento con membranas	66
3.2. Modificación de arenas.....	68
3.2.1. Potencial Z.....	68
3.2.2. Ángulo de contacto	70
3.2.3. Infrarrojo (FTIR)	70
3.2.4. Contacto con arena.....	74
3.3. Análisis de datos	74
3.3.1. Potencial Z.....	75
3.3.2. Tiempo de sedimentación.....	77
3.3.3. Distribución de tamaño de los coágulos	79
3.3.4. Absorción UV-Vis.....	81
Capítulo 4 : Conclusiones y comentarios	86
4.1. Conclusiones	86
4.2. Comentarios	89
4.3. Referencias.....	90



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Índice de tablas

Tabla 2-1: Tipo de organoarcillas utilizadas.....	14
Tabla 2-2: Reactivos químicos utilizados.....	15
Tabla 2-3: Caudales utilizados.....	27
Tabla 2-4: Parámetros utilizados.....	28
Tabla 2-5: Combinación de arcillas.....	29
Tabla 3-1: Identificación y ángulo de contacto de arcillas.....	43
Tabla 3-2: Resultados de DQO del sobrenadante de muestra luego del contacto con organoarcillas.....	45
Tabla 3-3: Características de la segunda etapa batch.....	49
Tabla 3-4: DQO en mg/L del tratamiento con coagulante a diferentes concentraciones de $FeCl_3$	51
Tabla 3-5: Rendimiento [%] del DQO en el tratamiento con coagulante a diferentes concentraciones.....	51
Tabla 3-6: pH del tratamiento con coagulante a diferentes concentraciones de $FeCl_3$	51
Tabla 3-7: DQO en mg/L de la muestra de entrada proporcionada por la empresa.....	52
Tabla 3-8: DQO en mg/L de la muestra con $Al_2(SO_4)_3$ como coagulante.....	53
Tabla 3-9: Resultados del primer tren de separación.....	54
Tabla 3-10: Resultados del segundo tren de separación.....	55
Tabla 3-11: Resultados del contacto del agua con arcilla y luego con coagulante $FeCl_3$	56
Tabla 3-12: Resultados del contacto entre la arcilla y dos coagulantes.....	56
Tabla 3-13: Resultado de DQO del contacto arcilla-oxidante.....	58
Tabla 3-14: Resultados de DQO.....	60
Tabla 3-15: Resultados de DQO del contacto coagulante-oxidante.....	63
Tabla 3-16: Resultados de DQO y rendimiento del proceso de Foto-Fenton.....	66
Tabla 3-17: Características de filtración con membrana.....	67
Tabla 3-18: Resultados DQO para proceso de filtración con membrana.....	68
Tabla 3-20: Potencial Z de arenas a pH libre.....	69



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 3-19: Resultados contacto con arena.....	74
Tabla 3-21: Valores de potencial Z de coagulantes a diferentes concentraciones.	76
Tabla 3-22: Valores de potencial Z en mV del coagulante con y sin polímero.	77



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Índice de figuras

Figura 2-1: Equipamiento de lavado.	10
Figura 2-2: Zona de lavado.	11
Figura 2-3: Zona de tanques.....	12
Figura 2-4: Polisulfona a granel.	16
Figura 2-5: DMAC: Solvente orgánico utilizado.	16
Figura 2-6: Equipo de extensión cromatográfica.	16
Figura 2-7: Equipo de filtración.	18
Figura 2-8: Bomba de equipo de filtración.	18
Figura 2-9: Equipo empleado para la reacción de grafting.	19
Figura 2-10: Representación del vinil-tri-(2-metoxi-etoxi)	20
Figura 2-11: Representación de Silquest 1100.....	20
Figura 2-12: Reacción del vinil-tri-(2-metoxi-etoxi) silano con una molécula de agua. ..	21
Figura 2-13: Modificación de la arena.....	21
Figura 2-14: Reacción de silanización.....	21
Figura 2-15: Red silánica.....	22
Figura 2-16: Representación del ángulo de contacto.....	23
Figura 2-17: Columna montada con arena 16/30 modificada con el reactivo A-172 E. ...	26
Figura 2-18: Modelo del sistema de foto-Fenton.	33
Figura 2-19: Sal de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	34
Figura 2-20: Equipo utilizado para ensayo foto-fenton.	35
Figura 2-21: Estructura membranas asimétricas.	36
Figura 2-22: Estructuras membranas mixtas.....	36
Figura 2-23: Estructura membranas simétricas (a) y estructura membranas asimétricas(b).	37
Figura 2-24: Membrana simétrica.	38
Figura 2-25: Estructura de la polisulfona.	38
Figura 2-26: Equema representativo de un proceso de ultrafiltración.....	39



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Figura 2-27: Estructura de PVDF.....	40
Figura 3-1: Gota de agua sobre arcilla 2CASVOR Ind.	43
Figura 3-2: Cloroformo emulsionado en fase acuosa.	48
Figura 3-3: Grupo amino por encima y por debajo del punto isoeléctrico.	48
Figura 3-4: Formación de radicales OH* con cobre como catalizador.	59
Figura 3-5: DQO vs concentración de H ₂ O ₂	61
Figura 3-6: Porcentaje de reducción de la segunda etapa debido al proceso oxidativo después de la primera etapa de coagulación	64
Figura 3-7: Porcentaje de reducción global debido al tren de procesos, coagulación-oxidación.	64
Figura 3-8: Gota de agua sobre los granos de una arena 16-30 modificada con Silquest 172 E.....	70
Figura 3-9: Espectro de la arena natural 16-30 sin modificar y modificada con Silquest 172 E.....	71
Figura 3-10: Espectro de la arena natural 20-40 sin modificar y modificada con Silquest 1100.	71
Figura 3-11: Fotografía de arena 16-30 con lupa geológica.	72
Figura 3-12: Fotografía de arena 20-40 con lupa geológica.....	73
Figura 3-13: Fotografía de arena 20-40 en su contenedor.	73
Figura 3-14: Efecto de la concentración del coagulante sobre el potencial Z.	76
Figura 3-15: Curva de sedimentación para la organoarcilla EsVAq.....	78
Figura 3-16: Curvas de sedimentación de los distintos coagulantes.	79
Figura 3-17: Distribución de tamaño, primera etapa.	80
Figura 3-18: Distribución de tamaño, segunda etapa.	80
Figura 3-19: Espectro de absorción del sobrenadante de la muestra con coagulante.	81
Figura 3-20: Espectro de absorción de agua destilada y peróxido de hidrógeno a 1ml/L. 82	
Figura 3-21: Espectro de absorción del agua destilada, peróxido de hidrógeno 1 mL/L y Sulfato férrico.....	83
Figura 3-22: Espectro de absorbancia de la muestra tratada con Fenton, a pH 7.	83



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Figura 3-23: Espectro de absorción de la muestra con 0,5 mL/L de H ₂ O ₂ y sulfato cúprico.	84
Figura 3-24: Espectro de absorción de la muestra con 0,3 mL/L de H ₂ O ₂ y sulfato cúprico.	85
Figura 3-25: Espectro de absorción de la muestra con 0,1 mL/L de H ₂ O ₂ y sulfato cúprico.	85



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Capítulo 1 : Introducción

1.1. Introducción

El ser humano como habitante del planeta debe ser consciente del impacto que produce en el medio ambiente, tanto en su vida diaria como en su ambiente laboral y profesional. La producción con tecnologías que dejan desechos en el ambiente, el consumo excesivo, la sobreexplotación de recursos, y la falta de control sobre la emisión de ruidos, ondas magnéticas, radiación entre otras, afectan tanto el medio ambiente que lo contaminan. Cada día se generan grandes cantidades de basura, subproductos de la industria y desperdicios en general, que deben ser tratados, en el mejor de los casos. Estos componentes de desecho pueden estar en estado gaseoso, como los gases de combustión de un automóvil, en estado líquido, como los residuos industriales líquidos, o en estado sólido, como la basura domiciliaria (Toledo, 2022).

Haciendo foco en la actividad industrial, la región de Río Negro y Neuquén – Argentina, se caracteriza principalmente por la alta productividad hidrocarburífera. Gracias a la explotación de este recurso natural, se obtiene energía y se produce una gran variedad de productos. No obstante, la explotación del petróleo causa severos impactos en el ambiente con consecuencias a corto y largo plazo, debido a las actividades de empresas tanto operadoras como de servicio, que hacen posible la explotación.

Los lavaderos, llevan a cabo una actividad de servicio petrolero, en el que se lavan piezas y equipos con residuos de diferente índole, como: inhibidores de corrosión, dispersantes de parafina, espumantes, etc. Para el desarrollo de esta actividad se utiliza agua de red, por lo que resulta imprescindible su tratamiento, ya sea para su reutilización o para descarga en la red cloacal, entre otros motivos. Debido a la crisis hídrica que atraviesa nuestro país, el tratamiento del agua debe ser una prioridad.

Luego del proceso de lavado, el agua pasa a ser un agua residual, es decir, un residuo altamente contaminante. Los contaminantes presentes en las aguas residuales se pueden clasificar como (Ramalho, 1990):



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Químicos: Como los compuestos orgánicos, los cuales, tienen el efecto de disminuir el oxígeno disuelto, ya que lo demandan para ser oxidados biológicamente, además de favorecer el proceso de eutrofización en los cuerpos receptores. Entre los compuestos orgánicos se pueden mencionar grasas, aceites, carbohidratos, detergentes, pesticidas, medicamentos, disolventes orgánicos, etc. Los compuestos inorgánicos tienen un efecto principalmente de toxicidad, como sucede con los metales pesados (mercurio, cobre, plomo, cadmio, níquel, etc.), aunque también pueden tener el efecto de reducir el oxígeno disuelto. Este es el caso de sulfitos y nitritos, que consumen oxígeno para oxidarse a sulfatos y nitratos, respectivamente.

Físicos: Son cambios térmicos (principalmente altas temperaturas en aguas, procedentes de plantas industriales, utilizadas en intercambiadores); color, olor y turbidez (relacionado también con la composición química y la presencia de sólidos en suspensión); espumas (efecto de la presencia de detergentes tales como sulfonato de alquilbenceno); y radiactividad.

Biológicos: Pueden ser virus, algas, bacterias y hongos. La presencia de estos microorganismos puede provocar enfermedades como el cólera, las tifoideas y paratifoideas.

Al verter el agua residual sin tratar, existe un aumento de nutrientes en el agua (principalmente compuestos nitrogenados, fosforados y sulfurados), el cual favorece el crecimiento de algas y otras plantas acuáticas que generan turbidez y cubren la superficie del agua, evitando que la luz solar penetre a capas inferiores. En consecuencia, la vegetación muere al no poder realizar la fotosíntesis bajo la superficie, y más bacterias pueden alimentarse de los restos de vegetación muerta. Los principales efectos son el aumento de la biomasa (proliferación de algas y plantas acuáticas) y la disminución de la diversidad (muchas especies mueren al no contar con el oxígeno suficiente); este fenómeno se conoce como eutrofización. Si bien la eutrofización es un proceso que se da naturalmente, se ve acelerado por la acción del hombre.

Debido a que existen numerosos contaminantes en las aguas residuales, conformados por mezclas de compuestos orgánicos e inorgánicos, no es práctico el análisis detallado de cada uno de ellos. Por este motivo, existen parámetros para analizar el grado de contaminación del agua, los cuales son: la demanda biológica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO). La DQO, expresada generalmente en $\text{mg O}_2/\text{l}$ (o simplemente mg/l), indica la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar químicamente la materia orgánica presente en la muestra hasta convertirla



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

en CO_2 , H_2 , NH_4^+ , PO_4^{-3} y SO_4^{-2} ; la DBO, expresada en las mismas unidades que la DQO, informa la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica en la muestra mediante la acción de microorganismos. La DQO será siempre mayor que la DBO, ya que la DBO da información sobre el contenido de materia orgánica biodegradable, mientras que la DQO incluye, además, la materia orgánica e inorgánica no biodegradable. En general se informa la DBO_5 , que es el valor obtenido mediante una experiencia realizada a 20°C y que dura 5 días. La DQO se obtiene rápidamente en una prueba de oxidación química.

La República Argentina reglamenta los residuos peligrosos a través de la ley nacional N° 24051 de 1991. En el Artículo 2°, define residuo peligroso como: “todo residuo que pueda causar daño, directa o indirectamente, a seres vivos o contaminar el suelo, el agua, la atmósfera o el ambiente en general. En particular serán considerados peligrosos los residuos indicados en el Anexo I o que posean alguna de las características enumeradas en el Anexo II de esta ley”. Por dicho motivo, los residuos generados no pueden ser drenados directamente a la red cloacal sin tener un tratamiento previo.

Por otro lado, los requisitos de disposición final del agua tratada varían según la localización geográfica. En la provincia de Neuquén los límites legales permitidos de composición y características están dados en el decreto 790/99 que reglamenta la ley provincial N.º899, “código de aguas”. En el mismo se detalla que el DQO debe estar por debajo de 250 mg/L para poder ser drenado por una red cloacal. Si el agua es reutilizada en el proceso de lavado, este valor puede ser mayor, siempre que la misma se encuentre completamente clarificada. El objetivo perseguido al establecer límites en el vertido de aguas a los cuerpos receptores radica en proteger el hábitat y la vida de especies animales y vegetales, manteniendo a su vez la calidad de mares, ríos y lagos.

El tratamiento de aguas residuales, es una práctica que, si bien se ha realizado desde la antigüedad, hoy por hoy resulta fundamental para mantener nuestra calidad de vida, ya que permite la eliminación de sus contaminantes para cumplir con las leyes de regulación, así como también la recuperación de recursos y darle valor a los residuos que se generan. Dentro de los distintos tratamientos existen:

Tratamiento físico: esta etapa está conformada por una serie de tratamientos cuyo objetivo es eliminar aquellos residuos de mayor tamaño como grasas, arenas y demás elementos sólidos.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Para ello, se pueden utilizar tamices, separadores, filtros, desarenadores o técnicas de decantación y centrifugación, así como membranas de ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa. A partir de este tratamiento es posible eliminar las partículas coloidales que se encuentran dispersas en el agua formando emulsiones.

Tratamiento químico: se pueden realizar tratamientos de oxidación avanzados en el cual se introducen agentes químicos oxidantes como el ozono, peróxido de hidrógeno o cloro, entre otros, que convierten la materia orgánica en dióxido de carbono y agua. Por otro lado, se pueden añadir floculantes y coagulantes químicos, los cuales logran remover emulsiones, dispersiones y metales pesados del agua residual, para favorecer la agregación de la materia en flóculos que permitan su sedimentación o la decantación.

Tratamiento biológico: se basa en la utilización de bacterias y otros microorganismos que se alimentan de sustancias orgánicas biodegradables con el objetivo de eliminar los nutrientes del agua, como sistemas de tratamiento aeróbicos y anaeróbicos.

La región del Comahue, se caracteriza por la presencia de valiosas canteras de minerales arcillosos, los cuales son explotados y tratados para alcanzar diversos fines. En los últimos años, ha comenzado el empleo de arcillas para el tratamiento de hidrocarburos emulsionados y de petróleo libre. Los minerales arcillosos naturales poseen elevada área superficial, fuerte capacidad de adsorción y alta capacidad de intercambio iónico e hinchamiento en el caso de minerales esmécticos. Esta superficie es naturalmente hidrofílica por lo que son de poca utilidad para adsorber compuestos orgánicos. Tal es así que, en los laboratorios del grupo de transferencia GSM de la Universidad Nacional del Comahue como producto de investigación de sus miembros, se dispone de al menos 30 muestras de arcillas modificadas por diversos métodos, entre el que se destaca el esfuerzo orientado desde 2007 al estudio de la modificación de arcillas mediante el método de grafting, con el objetivo de modificarlas física y químicamente para otorgarles características hidrofóbicas y poder adsorber, de esta forma, moléculas orgánicas. Se ha demostrado que la interacción entre moléculas hidrofóbicas y superficies arcillosas puede mejorarse mediante el injerto de grupos hidrofóbicos sobre la superficie mineral (Herrera y colaboradores, 2004). Estos injertos son grupos hidrofóbicos que se unen fuertemente por enlace covalente a la superficie del mineral. En la mayoría de las modificaciones se emplean compuestos



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

químicos llamados silanos (SiH_4), donde cada uno de los cuatro hidrógenos puede ser sustituido por diferentes grupos funcionales, denominados grupos activos los cuales se unirán a los hidroxilos libres en la superficie del mineral. Esta unión da lugar a las organoarcillas, que son compuestos que combinan los atributos de las arcillas, en cuanto a capacidad de adsorción y elevada área superficial y de los compuestos orgánicos, en cuanto a su afinidad por sus semejantes a través de interacciones de Van der Waals. Las organoarcillas pueden ser silanizadas por dos medios: acuoso y orgánico, dando dos estructuras completamente diferentes. En el primer medio se crea una red silánica desordenada sobre la superficie, mientras que en medio anhidro la red silánica se encuentra más ordenada y mejor anclada a la superficie.

Estas organoarcillas presentaron una excelente performance al momento de su utilización como sólido adsorbente (Fernández 2010), dado que tienen un tiempo de precipitación relativamente corto, que resulta favorable considerando los tiempos de la industria.

Las arenas de fractura son un material ampliamente conocido en la industria del petróleo. Como estos sólidos también disponen de grupos hidroxilos libres en su superficie, resultan aptos para el proceso de grafting, para luego ser usados como filtro debido a la porosidad presente en los granos de arena al disponerla en una columna. Esta etapa puede ser utilizada como un último proceso para asegurar la máxima retención de compuestos contaminantes previo a descargar el agua a la red cloacal.

En los últimos tiempos ha aumentado el interés por emplear tecnologías de membrana para la remoción de partículas, microorganismos y materia coloidal de los suministros de agua potable por ultrafiltración. El objetivo es reemplazar a la clarificación y desinfección fisicoquímica convencional por una unidad de operación que utilice membranas para filtrado más fino que el de los filtros de arena.

Las membranas de ultrafiltración, cuyo fundamento es la separación por la diferencia de los pesos moleculares y el tamaño de partícula, son de gran interés debido a su capacidad para seleccionar los solutos disueltos en una corriente líquida a temperatura ambiente. Las membranas pueden ser, según el material por el que están compuestas, poliméricas, cerámicas o mixtas. Para el tratamiento de emulsiones oleosas pueden ser utilizadas aquellas membranas compuestas por materiales poliméricos, tales como fluoruro de polivinilideno (PVDF) o polisulfona, pueden ser



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

modificadas mediante un tratamiento superficial para mejorar sus características de hidrofobicidad.

Por otro lado, los procesos de ultrafiltración por membrana (UF) pueden agruparse según el tipo de fuerza impulsora que gobierna la separación: presión hidrostática, potencial químico, etc. El proceso de ultrafiltración consiste en el pasaje de una corriente de alimentación a través de una membrana. Dicha corriente se divide en dos: el flujo permeado, que contiene las sustancias que han logrado atravesar la membrana y, un flujo retenido, que conserva aquellos elementos que no la han atravesado. Sin embargo, la principal limitante para la aplicación de las membranas de UF a escala industrial, es la reducción continua del flujo de permeado con respecto al tiempo, el ensuciamiento de las membranas, debido a la adsorción de solutos en su superficie, generando el bloqueo de poros, además del elevado costo.

El tratamiento fisicoquímico compuesto por una fase de coagulación y otra de floculación tiene como objetivo la alteración del estado físico de estas sustancias mediante la adición de productos químicos para convertirlas en partículas capaces de ser separadas por sedimentación o flotación. Concretamente, consiste en adicionar compuestos para neutralizar la carga del coloide y romper su estabilidad. En el primer paso, la coagulación, se desestabilizan los coloides por neutralización de sus cargas, dando lugar a la formación de partículas de mayor tamaño. Posteriormente, en la floculación, se unen los coágulos para aumentar su volumen.

Para poder elegir un buen coagulante se deben tener en cuenta varios factores, como el tiempo de sedimentación, su concentración, la carga del ion que se utiliza como coagulante, que el compuesto químico utilizado no genere otro tipo de contaminante que incremente el valor de DQO que ya posee el agua, etc. En el agua natural la mayoría de las partículas (incluidos los microorganismos) presentan una carga eléctrica negativa y, en lugar de agruparse para formar partículas de mayor tamaño, se repelen entre sí. Para que las partículas en suspensión formen coágulos más grandes, esta carga negativa debe neutralizarse (Yaniris, 2006). Esto se puede lograr agregando iones positivos, como iones de aluminio o férricos, que reaccionan con las partículas negativas y forman grupos de partículas llamados coágulos, los que incrementan su tamaño y se asentarán, o se podrán filtrar fuera del agua mediante un sistema de tratamiento como la filtración



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

por arena. Es importante destacar que el proceso de coagulación depende de tres factores: tipo de coagulante, como se mencionó, el pH y la agitación.

El pH óptimo de coagulación será el que garantice un punto isoelectrico, es decir, el pH que hace que la partícula colocada en un campo eléctrico no experimente movimiento alguno. En este punto no hay fuerzas de repulsión eléctricas que impidan la sedimentación del coágulo. Si lo que se desea es trabajar a pH libre, se puede favorecer la sedimentación del coágulo mediante el agregado de un floculante. El floculante debe tener carga opuesta a la del coágulo. De esta forma el coágulo se une al floculante por atracción electrostática y sedimentan.

Con la implementación de un agente oxidante los compuestos contaminantes procedentes del agua pueden ser oxidados, lo cual implica una modificación en su estructura química, pudiendo así retirarlos de una manera más sencilla. Para llevar esto a cabo, se debe generar un ambiente oxidante, que se caracteriza por contener oxígeno libre y otros compuestos en estados oxidados. Las Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAOs) de la materia orgánica, tóxica y no tóxica, se caracterizan por la generación de radicales $\text{OH}\cdot$. Este radical se genera por medios fotoquímicos o por otras formas de energía capaces de degradar una gran variedad de sustancias tóxicas al convertir compuestos orgánicos en dióxido de carbono, agua y sustancias inorgánicas debido a que poseen un elevado potencial de oxidación. Las TAOs pueden ser clasificadas en fotoquímicas y no fotoquímicas (Andrade, 2014).

Luego de detallar los distintos tratamientos físicos y químicos que están disponibles e implementados en el ámbito industrial en el tratamiento del agua, en este trabajo integrador profesional se propone analizar si es posible disminuir la DQO de un efluente regional con la aplicación de coagulación, floculación, filtración con membranas de permeación, adsorción con sustratos de desarrollo regional y procesos avanzados de oxidación.

1.2. Objetivos

1.2.1. *Objetivos Generales*

Integrar los tópicos de procesos de separación físicos y químicos, abordados durante la carrera, para resolver un problema real de tratamiento de agua.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

1.2.2. Objetivos Particulares

Se propone realizar procesos de coagulación, floculación, filtración con membranas de permeación, adsorción con sustratos de desarrollo regional y procesos avanzados de oxidación a un efluente regional, con el objetivo de disminuir el DQO. En función de los resultados hallados, debe proponerse una secuencia completa para el tratamiento.

1.3. Revisión bibliográfica

El material orgánico presente en los efluentes contaminados con hidrocarburos, genera grandes problemas en la vida acuática debido al aumento de la DQO, es por esto, que es de gran interés el estudio de su tratamiento.

Dentro de los distintos trabajos en los que se estudian diferentes procesos con el fin de reducir la DQO, se encuentra el grupo de transferencia GSM de la Universidad Nacional del Comahue, que en su actividad de investigación presentaron antecedentes sobre la disminución de hidrocarburos emulsionados en agua aplicando la tecnología de ultra y micro filtración desde el año 2000 y por adsorción con sustratos resultantes de modificación de arcillas expandibles y no expandibles mediante el método de grafting desde 2007.

Fernández y colab. (2006, 2009 y 2010) obtuvieron como resultado la silanización sobre sólidos con oxidrilos libres en la superficie, como arcillas o nanopartículas de alúmina. Esto da la punta pie a realizar el proceso de silanización sobre arenas, en las cuales el óxido de silicio es el compuesto de mayor proporción.

Ontivero (2010) obtuvo buenos resultados del estudio de diversas arcillas modificadas para retener hidrocarburo emulsionado en agua, resultando hasta un valor del 87% de retención de sólidos.

Farajnezhad y Gharbani (2012) compararon y evaluaron la efectividad del cloruro férrico y el cloruro de polialuminio (PAC) como coagulante en el pretratamiento de aguas residuales de petróleo en diferentes condiciones experimentales. Como resultado obtuvieron que al agregar un coagulante la DQO disminuye y que la variación del pH no muestra cambios significativos.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Dominguez y colaboradores (2001) abordaron el estudio de la reducción de compuestos orgánicos clorados a partir del persulfato activado térmicamente. Concluyeron que la temperatura aumenta notablemente la cinética de oxidación de los contaminantes.

Agreda y Dominguez (2018) estudiaron la influencia de las concentraciones de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y sulfato ferroso (Fe^{2+}) en la remoción de la demanda química de oxígeno (DQO) de un efluente final, aplicando un pretratamiento de coagulación-floculación y proceso de Oxidación Química avanzada (Fenton), obteniendo un buen resultado en la disminución de la DQO.

Deng y Zhao (2015) estudiaron dos tratamientos oxidativos avanzados con radicales hidroxilos ($OH\cdot$) y radicales sulfatos ($SO_4^{\cdot-}$), para eliminar materias orgánicas refractarias, contaminantes orgánicos rastreables o ciertos contaminantes inorgánicos, o para aumentar la biodegradabilidad de las aguas residuales como medida previa a un tratamiento biológico subsiguiente. Concluyeron que la eficiencia del tratamiento depende principalmente de los tipos de tratamientos oxidativos avanzados, las propiedades físicas/químicas de los contaminantes objetivo y las condiciones operativas.

Sánchez Izquierdo (2006) realizó un estudio sobre la preparación de membranas orgánicas-inorgánicas para el tratamiento de emulsiones oleosas, obteniendo como resultado que, al agregar un sistema particulado, el ensuciamiento disminuye.

Mosqueda-Jiménez y colab. (2004) estudiaron el efecto de las variables del proceso de inversión de fase para la síntesis de membranas de UF. Las variables de mayor consideración fueron la concentración del polímero con respecto al solvente, el tiempo de evaporación del solvente, la adición de macromoléculas para la modificación superficial y la utilización de aditivos.

Firman y colab. (2013) realizaron un trabajo sobre el uso de membranas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y polivinilpirrolidona (PVP) para el tratamiento de un efluente proveniente de una industria de biodiesel. Se obtuvo como resultado que, la membrana logró retener entre el 89 y 100% de aceites y grasas y entre un 20 y 40% la DQO.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Capítulo 2 : Materiales y Metodología

2.1. Material de estudio

Un lavadero industrial de la zona neuquina, Mata Negra, brindó la muestra de agua residual que se utilizó en este proyecto integrador. Además, uno de los miembros del grupo de trabajo tomó las imágenes de los equipos que pueden observarse en la Figura 2-1 y en la Figura 2-2.



Figura 2-1: Equipamiento de lavado.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES



Figura 2-2: Zona de lavado.

Cabe destacar, que el lavadero cuenta con una zona de tratamiento de efluentes (Figura 2-3) donde actualmente hay tres tanques de almacenamiento. Uno de ellos, se encuentra soterrado y es el que permite, mediante dos cámaras, separar líquidos de diferente densidad por rebalse. Por el tope, es decir, el que rebalsa, salen líquidos de densidad menor al agua, como aceites e hidrocarburos, mientras que por el fondo sale agua hacia un segundo tanque donde se almacena. Cuando este último se llena, se comienza a llenar el tercer tanque, siendo estos últimos dos tanques solo de almacenamiento.

Las muestras que se utilizaron para realizar el análisis de este proyecto fueron tomadas del primer y último tanque (tanques 1 y 3 respectivamente), con el objetivo de analizar el agua luego de la decantación. Además de eso, se contó con el resultado de un análisis químico, el cual detalla la composición de los componentes prioritarios de la muestra del tanque 1 y del tanque 3, y los *datasheet* disponibles de los productos que se usan en el lavadero, que forman parte de los contaminantes del agua. A partir de este análisis, se evaluaron los posibles tratamientos que podrían aplicarse al efluente.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES



Figura 2-3: Zona de tanques.

Al inicio de cada proceso, la muestra de agua fue filtrada con papel de filtro (elevado tamaño de poro) para retener los sólidos presentes. Este efluente constituyó la alimentación para los diversos tratamientos propuestos, a través de los cuales se buscó disminuir el valor de DQO. Para cada tratamiento ensayado se midió DQO a la alimentación y al producto resultante, para analizar su factibilidad. Estos resultados se detallan en el Capítulo 3.

2.2. Materiales

Durante el presente trabajo se utilizó una serie de materiales y equipos que se detallan a continuación.

2.2.1. Arenas

La empresa Calfrac brindó arenas de fractura, que fueron modificadas químicamente mediante la técnica de *grafting*, para luego utilizarlas como material de relleno en una columna semicontinua que permita filtrar el efluente industrial por un proceso de adsorción semicontinuo. Se trabajó con dos arenas naturales; la primera es la clasificada como 16/30 según el rango de tamaño de grano, tamizada con tamices ASTM. Para la modificación química de esta arena se utilizó como reactivo Silquest 172 E, que tiene vinilo como grupo funcional y cuyo anclaje en



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

forma covalente permite obtener una arena hidrofóbica. De esta forma, la arena adsorbe compuestos hidrofóbicos permitiendo removerlos del agua.

Como segunda arena natural tamizada, se usó la clasificada como 20/40 y su modificación fue realizada con el reactivo Silquest 1100 que posee un grupo amino. En caso de que el medio tenga un pH tal que el grupo amino se encuentre cargado positivamente, éste podrá retener compuestos con carga negativa.

2.2.2. Adsorción con organoarcillas.

Se utilizaron arcillas modificadas por la técnica de *grafting*, descrita en el capítulo 2.3.3. Esta modificación fue realizada por un grupo de investigación de la Universidad Nacional del Comahue, quienes cuentan con experiencia en el tratamiento de agua por el método de adsorción. En la Tabla 2-1 se detalla la nomenclatura establecida por dicho grupo, según su protocolo interno.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 2-1: Tipo de organoarcillas utilizadas.

Arcilla	Especificación
2 Es	Esmectita natural.
2 EsVOR Ind 18/ 7 / 08	Esmectita (Es) silanizada con un silano cuyo grupo funcional es un grupo vinilo (V) y en fase orgánica (OR)
2 CaSVOR	Caolinita (Ca) silanizada con un silano cuyo grupo funcional es un grupo vinilo (V) y en fase orgánica (OR)
2 CaSVOR Ind 31/10/08	Caolinita (Ca) silanizada con un silano cuyo grupo funcional es un grupo vinilo (V) y en fase orgánica (OR)
2 EsVORH Ind	Esmectita (Es) silanizada con un silano cuyo grupo funcional es un grupo vinilo (V) y en fase orgánica (OR), y posteriormente hidrolizada (H)
2 CaSVORH Ind 4/11/08	Caolinita (Ca) silanizada con un silano cuyo grupo funcional es un grupo vinilo (V) y en fase orgánica (OR), y posteriormente hidrolizada (H)
2 EsSVAq2	Esmectita (Es) silanizada con un silano cuyo grupo funcional es un grupo vinilo (V) y en fase acuosa (Aq)
EsVAq (Fluka)	Esmectita (Es) silanizada con un silano cuyo grupo funcional es un grupo vinilo (V) y en fase acuosa (Aq)
2EsSaAq	Esmectita (Es) silanizada con un silano cuyo grupo funcional es un grupo amino (Sa) y en fase acuosa (Aq)

Cabe destacar que para el proceso de adsorción también se hizo uso de carbón activado.

2.2.3. Reactivos Químicos

A continuación, en la Tabla 2-2, se detallan los reactivos químicos utilizados en este trabajo de investigación.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 2-2: Reactivos químicos utilizados.

Tipo de compuesto	Compuesto
Agente coagulante	Cloruro férrico: FeCl_3 Sulfato de aluminio: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Floculante (polímero)	Poliacrilamida comercial: FLOPAAM 3630S
Reactivos para la silanización	Silquest 172 E Silquest 1100
Agentes oxidantes	Peróxido de hidrógeno: H_2O_2 Persulfato de potasio: $\text{K}_2(\text{S}_2\text{O}_8)$ Hipoclorito de sodio: NaOCl Sulfato ferroso: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Sulfato cúprico: CuSO_4 Permanganato de potasio: KMnO_4

2.2.4. Membranas

Se hizo uso, además, de las siguientes membranas, de tal manera de poder no solo disminuir la DQO del efluente sino también comparar distintas membranas.

➤ **Membrana de polisulfona:**

La misma fue sintetizada siguiendo el método de inversión de fase, para la cual se utilizaron los siguientes compuestos y equipos:

- Polisulfona (Figura 2-4: Polisulfona a granel.).
- Solvente orgánico: DMAC (Figura 2-5: DMAC: Solvente orgánico utilizado.).
- Agitador magnético Velp Científico Arez con calentador.
- Formador de poros: PVP_K30.
- Equipo de extensión cromatográfica (Figura 2-6).

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES



Figura 2-4: Polisulfona a granel.

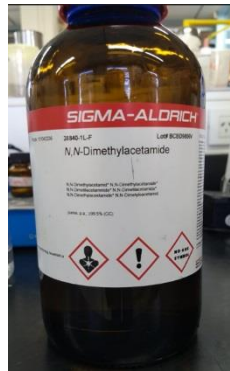


Figura 2-5: DMAC: Solvente orgánico utilizado.



Figura 2-6: Equipo de extensión cromatográfica.

- **Polisulfona con nanopartículas de gamma alúmina**



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Esta fue sintetizada por la Ing. María de la Peña Sánchez Izquierdo en su tesis de maestría.

➤ **Membrana de PVDF con nanopartículas de esmectitas**

Esta membrana fue sintetizada en nuestros laboratorios en el contexto del trabajo de investigación desarrollado por María de la Peña Sánchez Izquierdo correspondiente a su tesis de Magister.

2.2.5. Equipos

Todos los ensayos fueron monitoreados por análisis de DQO utilizando la técnica espectrofotométrica con un equipo Nanocolor UV/VIS, Macherey Nagel MN. Turbidímetro: equipo Nanocolor UV/VIS, Macherey Nagel MN.

Para realizar el ensayo de espectrofotometría con transformada de Fourier (FTIR) se utilizó un equipo Infracum 08.

Para realizar la medición de ángulo de contacto de las arenas de fractura originales y las modificadas se utilizó fotos digitales y el software libre MBRULER.

Para poder acelerar la velocidad de decantación de las arcillas y los coágulos se utilizó una centrifuga marca Rolco CM2036.

El equipo utilizado para la síntesis de membranas es el que se muestra en la Figura 2-6. El mismo cuenta con un elemento cilíndrico, donde se coloca la solución polimérica y que luego es capaz de distribuir la misma por toda la superficie plana de acrílico.

Se utilizó un equipo de filtración por membrana con bomba para generar vacío (Figura 2-7). La bomba utilizada es de marca Waterlink y se puede ver en la Figura 2-8.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES



Figura 2-7: Equipo de filtración.



Figura 2-8: Bomba de equipo de filtración.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Por último, para la reacción de silanización de las arenas mediante *grafting*, se utilizó el equipo que se muestra en la Figura 2-9, el cual cuenta con un reactor de 2000 mL y aceite como agente calefactor, con su respectivo controlador de temperatura. Además, para evitar la pérdida de agua en forma de vapor, se conectó un condensador a la salida del reactor, el líquido refrigerante se acondicionó a 70°C y se lo hizo circular en contracorriente.

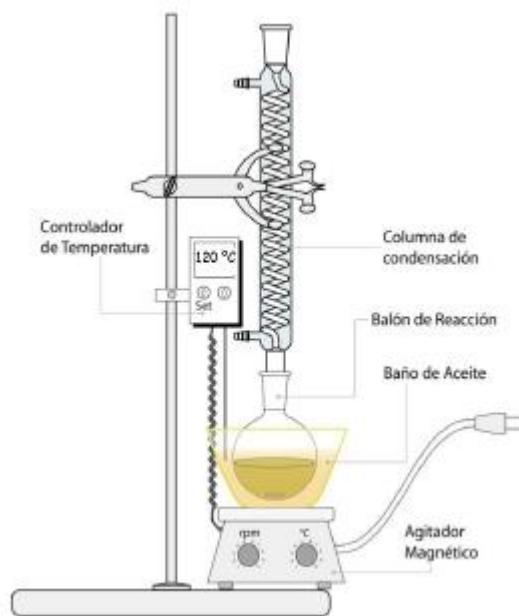


Figura 2-9: Equipo empleado para la reacción de *grafting*.

2.3. Metodología

En esta sección se describe la metodología llevada a cabo para modificar las arenas (reacción de silanización mediante técnica de *grafting*) y las técnicas de caracterización de los sólidos naturales y modificados. Luego se desarrolla detalladamente el procedimiento de cada uno de los contactos que se le realizaron a la muestra de agua, con el objetivo de disminuir el valor de DQO de la misma. Como se mencionó, la DQO será el parámetro que se medirá para su posterior análisis y toma de decisiones, siempre en busca de que su valor sea menor a 250 mg/L. Los contactos fueron de una etapa o dos etapas en serie.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

2.3.1. Silanización de arenas

Para la primera reacción de silanización se utilizaron 400 g de arena natural 16-30, 500 mL de agua destilada y 85 mL del reactivo el Silquest 172E (Figura 2-10), logrando una concentración de aproximadamente 15% V/V. La temperatura dentro del reactor fue mayor a 100°C, con el objetivo de aumentar su velocidad de reacción y la efectividad de anclaje.

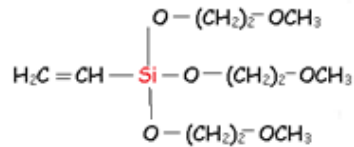


Figura 2-10: Representación del vinil-tri-(2-metoxi-etoxi)

Por otro lado, en la segunda reacción de silanización se utilizaron 400 g de arena natural 20-40, 500 mL de agua destilada y 85 mL del reactivo el Silquest 1100 (Figura 2-11), logrando obtener una concentración de aproximadamente 15% V/V. Para ello, se utilizó el mismo reactor bajo las mismas condiciones, a excepción de la temperatura del agente calefactor, la cual se mantuvo en 140°C.

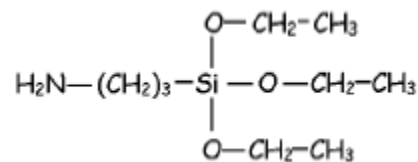


Figura 2-11: Representación de Silquest 1100.

Ambos silanos, en presencia de agua y temperatura, reaccionan para dar un grupo oxidrilo, el cual reacciona con el oxidrilo presente en la superficie de la arena y de esta forma el silano queda anclado químicamente al sólido y se forma una molécula de agua.

En la Figura 2-12 y en la Figura 2-13, se detallan las reacciones para el caso de Silquest 172E.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

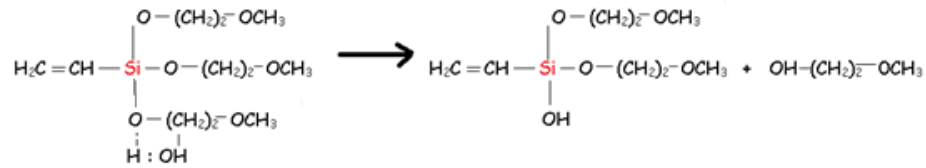


Figura 2-12: Reacción del vinil-tri-(2-metoxi-etoxi) silano con una molécula de agua.

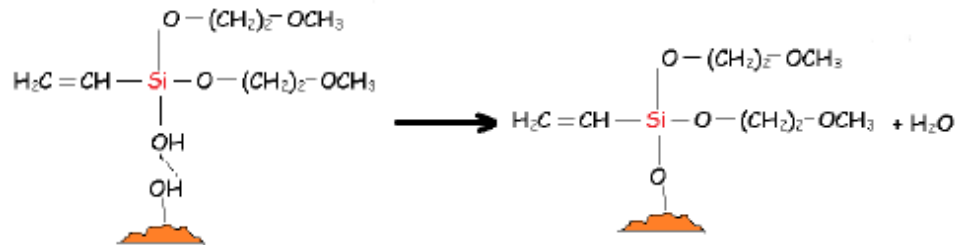


Figura 2-13: Modificación de la arena.

También se puede formar una red silánica en el seno del líquido, que luego se une a la superficie del sólido (Figura 2-14).

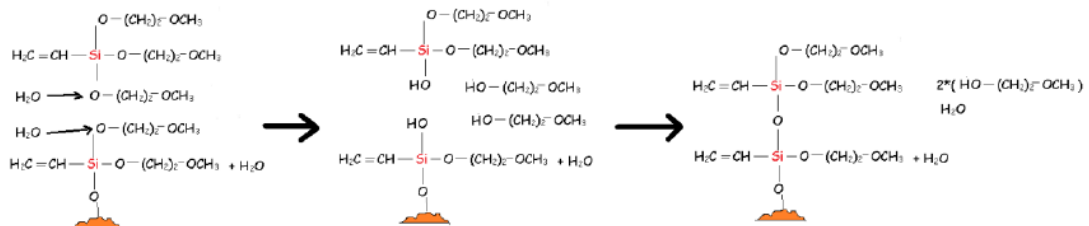


Figura 2-14: Reacción de silanización.

Se observa entonces que los silanos, además de unirse a la superficie, pueden reaccionar entre ellos. Cuando la reacción se lleva a cabo en fase orgánica, se obtiene un anclaje más ordenado que cuando la misma se realiza en fase acuosa. En el presente trabajo, la reacción de silanización se llevó a cabo en fase acuosa, obteniendo una estructura de anclaje como la que se presenta en la Figura 2-15.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

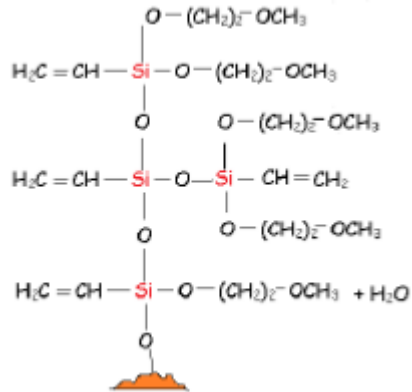


Figura 2-15: Red silánica

Las reacciones de silanización con el reactivo Silquest 1100 ocurren de manera análoga a la presentada para el Silquest 172E.

2.3.1.1. Caracterización de las arenas modificadas

Para verificar y analizar la eficacia de la reacción química de silanización, se estudió tanto el material sólido original como su modificación. Las técnicas utilizadas fueron:

- Ángulo de contacto.
- Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).
- Potencial Zeta.

Ángulo de contacto

Es la capacidad de un líquido de mojar una superficie sólida. Es así como la tensión superficial de un líquido, sumado a la naturaleza de la superficie en donde se posiciona, determinará la forma que tendrán las gotas del líquido sobre esa superficie. Entonces, si el líquido es agua, se puede concluir sobre la hidrofobicidad del sólido.

La tensión superficial provocará un contorno curvo en el límite entre una gota y su entorno gaseoso. Es en este borde de la gota donde se fusiona el contorno con la superficie sólida, de esta forma, el ángulo de contacto será esta relación entre la interfase líquido/sólido y la tangente a la interfase líquido/gas, técnica denominada “por deposición de gota”.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Al medir el ángulo de contacto, se analizará el contorno de la gota y se evaluará de manera óptica la imagen de la sombra sobre ella. También se analiza la dependencia a la temperatura que tendrá el ángulo.

Cuando un líquido es capaz de esparcirse de manera uniforme sobre una superficie sólida, se genera entonces una completa humectación de esta superficie y el ángulo de contacto corresponderá a 0° . Cuando este ángulo está entre los rangos de 0° y 90° , entonces la superficie será mojable o hidrófila.

Por otro lado, si el ángulo de contacto está entre el rango de los 90° y 180° , la superficie no será mojable, es decir, hidrofóbica. Adicionalmente, si este ángulo es más cercano a los 180° , entonces la superficie será ultra-hidrofóbica, o sea, que repele completamente los líquidos y posee una propiedad llamada “efecto de loto” (Figura 2-16).

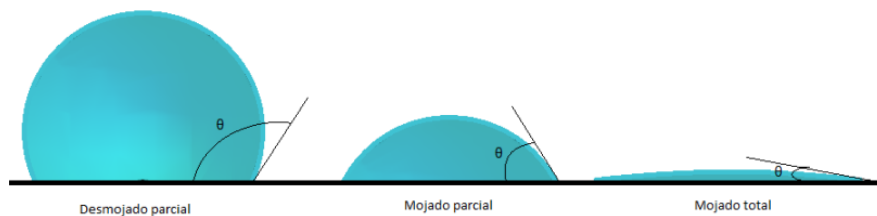


Figura 2-16: Representación del ángulo de contacto.

Este ángulo puede medirse en tiempo real al depositarse la gota o posteriormente tras fotografías, asistidos por un software para su medición.

La imprecisión del método radica en el tamaño del ángulo de contacto, el cual depende del tamaño de gota, que no es siempre el mismo aun tratándose de la misma superficie y del mismo líquido (el ángulo de contacto puede aumentar 7 grados al variar el radio de la gota 5 mm). Otro factor que influye en la medición es la porosidad del material, debido a que el líquido puede ser absorbido por la superficie.

En el presente trabajo se monitoreó el carácter hidrofóbico/hidrofílico de las diferentes arcillas usadas en los ensayos y de las arenas, empleando el método de deposición de gota, para lo cual se seleccionó agua destilada. Las gotas fueron fotografiadas a distintos tiempos después de su



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

deposición, buscando alcanzar la estabilidad. Para la evaluación del ángulo de contacto se utilizó el software libre MBRuler.

Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

El principio básico de esta técnica se basa en la excitación de grupos moleculares por un haz de luz infrarroja (2.5 a 15 μm ; equivalentes a número de onda comprendido entre 4000 a 650 cm^{-1}), que genera movimientos vibracionales en los enlaces de la molécula (Carr & Williams, 1997; Kowalskaa & Gajdab, 2012). Los movimientos vibracionales se distinguen por el tipo de desplazamiento generado en los enlaces, conociéndose como vibraciones de tensión o flexión. Las tensiones provocan un estiramiento o estrechamiento del enlace y las flexiones generan una deformación del enlace. Si el número de átomos que forman un enlace es de tres o más, los movimientos también pueden presentarse como simétricos y antisimétricos (Bonda et al., 2011; Gazi et al., 2005; Miller & Dumas, 2010). Los movimientos simétricos se caracterizan porque los enlaces se desplazan en direcciones contrarias y los movimientos antisimétricos se caracterizan por un movimiento en la misma dirección o sentido (Gazi et al., 2005; Miller & Dumas, 2010).

Para este análisis se prepararon pastillas, primero se molió la muestra y luego se mezcló con una porción establecida de KBr, por último, se prensó la mezcla para obtener la pastilla y esta última fue colocada en el equipo para realizar la medición. El análisis de una muestra por FTIR provee como resultado un espectro de absorción de infrarrojo el cual proporciona información de la estructura y concentración molecular. Todas las moléculas pueden manifestar una serie de bandas de absorción, cada banda corresponde con un movimiento de vibración de un enlace específico dentro de la molécula, a este conjunto de señales se les conoce como la "huella dactilar" del compuesto (Colagar et al., 2011; Matthäus et al., 2008; Miller & Dumas, 2010). La mayoría de los componentes de un enlace químico tienen movimientos vibracionales con frecuencias dentro del infrarrojo medio (4000 a 650 cm^{-1}). La radiación es absorbida por un enlace cuando la frecuencia vibracional de la onda electromagnética usada es la misma que la del propio enlace, haciendo posible la asignación de picos de absorción a grupos funcionales específicos (Bonda et al., 2011; Didonna et al., 2011). Estructuras químicas grandes como es el caso de las biomoléculas tienen picos de absorción predecibles, los cuales pueden variar ligeramente dependiendo de las



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

distintas interacciones moleculares y propiedades físicas de las muestras. El número de onda absorbida por un enlace vibracional depende de los átomos que forman el enlace, el tipo de enlace formado y el tipo de vibración inter e intramolecular (Bonda et al., 2011; Miller & Dumas, 2010).

Potencial Z

El agua residual puede contener una gran variedad de impurezas coloidales, es por esto que es de vital importancia poder minimizar las fuerzas de repulsión entre las partículas coloidales para que se formen los aglomerados para su posterior sedimentación. Un factor de gran utilidad que permite determinar la carga de las partículas es el potencial Z, siendo un parámetro indicativo de las causas de la dispersión, agregación y floculación, tipo de dosis y reactivo a emplear.

El potencial Z es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción electrostática entre las partículas y/o coloides, indicando el potencial que se requiere para atravesar la capa de iones que rodea la partícula para desestabilizarla. Es por esto que se define como la medida de la estabilidad de una partícula.

Se utilizó el equipo ZETASIZER (Nano series Nano - ZS) de Malvern Instruments para medir el potencial Z. La dispersión de luz electroforética (ELS) mide el potencial zeta de las partículas y las moléculas e indica la estabilidad o la tendencia de las muestras a agregarse. Para esto analiza el corrimiento Doppler de la luz láser dispersada por las partículas. La movilidad puede relacionarse con el potencial Z a través de la ecuación de Smoluchowsky (Ecuación 1):

$$\text{Ecuación 1: } U_E = \frac{2\varepsilon z \zeta f(\kappa a)}{3\eta}$$

Dónde:

- z: potencial Z.
- U_E : Movilidad electroforética.
- ε : Constante dieléctrica.
- η : Viscosidad.
- $f(\kappa a)$: función de Herny.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

En general se usan dos valores como aproximaciones para la determinación de $\rho(\kappa\alpha)$: 1 o 1,5.

2.3.2. Columna de arena

Se contactó el agua de Mata Negra con la arena 16/30 modificada con el reactivo Silquest-172 E a través de un proceso semicontinuo. Se montó una columna, mostrada en la Figura 2-17, que contiene la arena modificada como relleno.



Figura 2-17: Columna montada con arena 16/30 modificada con el reactivo A-172 E.

Para el montaje de la columna se utilizó una bureta donde se colocó un soporte de relleno, denominado soporte del sustrato, que es inerte químicamente, y además no adsorbe ningún compuesto. El lecho consiste en 8 g de arena. En esta columna se permitió la circulación de 109 mL de la corriente de Mata Negra. El procedimiento consistió en variar el caudal de agua a través de la columna, manipulando el robinete. Los caudales se detallan en la Tabla 2-3.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 2-3: Caudales utilizados

Caudal	Valor [mL/seg]
Q1	0,0864
Q2	0,0464
Q3	0,0368
Q4	0,0277
Q5	variable

2.3.3. Adsorción con organoarcillas

A través de un proceso discontinuo (batch) se contactó el agua de Mata Negra, en una etapa, con las diferentes arcillas. El objetivo fue disminuir el DQO y analizar el tiempo de contacto y el dosaje.

En un principio, se contempló que las arcillas hidrofóbicas retendrían compuestos no polares, mientras que las arcillas hidrofílicas y cargadas eléctricamente retendrían compuestos polares. Para cada ensayo se consideraron los parámetros que se muestran en la Tabla 2-4.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 2-4: Parámetros utilizados.

Tipos de arcilla	Agua a tratar	Dosaje [g/L]	Tiempo de contacto [h]	Tipo de sedimentación
2 EsVOR Ind 18/ 7 / 08	Agua de entrada	3	1	Centrifugación a 4000 [rpm] por 10 [min]
2 CaSVOR				
2 CaSVOR Ind 31/10/08				
2 EsVOR Ind 18/ 7 / 08	Agua de entrada	3	24	Centrifugación a 4000 [rpm] por 10 [min]
2 EsVORH Ind	Agua de entrada	1	24	Centrifugación a 4000 [rpm] por 10 [min]
2 CaSVORH Ind 4/11/08				
2 EsSVAq2				
EsVAq (Fluka)	Agua de entrada	3	1,5	Sedimentación natural durante 30 [min]

Con el objetivo de aumentar el grado de separación, se contactó el agua con dos arcillas de modo consecutivo y se analizó cómo influyó el tren de dos etapas en la DQO del agua. Luego de realizar la primera etapa de contacto sólido-líquido, se separaron las fases por sedimentación natural y/o centrifugación, siendo el sobrenadante de este proceso, la alimentación de la segunda etapa, repitiéndose el protocolo experimental (Tabla 2-5).

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 2-5: Combinación de arcillas.

Numero de ensayo	Arcilla utilizada en la 1era etapa	Arcilla utilizada en la 2da etapa	Dosaje [g/L]	pH	Tiempo de agitación [min]
1	2 EsSVAq2	2 EsSVAq	1	6/7	50
2	2 EsSVAq2	2 EsSVAq	1	5	30
3	2 EsSVAq2	2Es	1	6/7	50
4	2 EsSVAq2	2Es	1	5	50
5	2 EsSVAq2	Carbón activado	1	6/7	50

2.3.4. Combinaciones

Luego de realizar el análisis de los efectos de las diferentes arcillas, se procedió a combinar estos contactos con coagulantes/floculante y oxidantes. Las combinaciones se realizaron en distintos órdenes, produciendo así un contacto en etapas, que se detallará en los ítems siguientes.

2.3.4.1. Arcilla-oxidante

Por un lado, se contactó en modo batch el agua con tres arcillas diferentes, 2 EsVORH, 2 CaSVORH, 2 EsVOR (metodología detallada en la sección 2.3.3). Luego se contactó el sobrenadante de cada uno, con tres oxidantes diferentes, detallados a continuación:

1. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con una concentración de 7 mL/L.
2. Persulfato de potasio ($K_2(S_2O_8)$) con una concentración de 10 g de $(S_2O_8)^{2-}$ / L.
3. Hipoclorito de sodio (NaOCl) tomando como referencia las indicaciones de la etiqueta (24 mL/L).



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

2.3.4.2. Coagulantes-Floculantes

En esta etapa se buscó eliminar los sólidos suspendidos en el agua, con el uso de coagulantes y floculantes para lograr clarificar el agua y disminuir el DQO. Como se detalló, se usó cloruro férrico (FeCl_3) y sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) como coagulantes. Además, se varió la concentración para comparar la influencia de los mismos sobre el agua.

Las muestras que se contactaron con FeCl_3 se agitaron por 7 min a 250 rpm y luego, durante 10 min aproximadamente a 50 rpm, las concentraciones utilizadas fueron 15 mg/L, 30 mg/L, 400 mg/L y 1200 mg/L. Una vez finalizada la agitación, se tomó una fracción de cada una de las muestras para medir turbidimetría y poder analizar el tiempo de sedimentación. A la muestra remanente se le permitió decantar por 30 min. El mismo procedimiento se llevó a cabo para el sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), de modo de poder comparar los resultados obtenidos. Las concentraciones utilizadas fueron de 20 mg/L, 400 mg/L y 1200 mg/L. Una fracción de las muestras, de ambos coagulantes, fueron utilizadas para aplicar el análisis turbidimétrico y a los remanentes se les permitió precipitar, como se mencionó, para posteriormente realizar la medición de DQO al sobrenadante.

En todos los casos se midió pH de las muestras (con tiras Merck) y las experiencias se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

A las muestras de 400 mg/L y 1200 mg/L se les adicionó floculante para promover la sedimentación. Para ello se preparó una solución de 200 mg/L de poliacrilamida (FLOPAAM 3630S) y se agregaron 5 gotas luego de que se observara la formación del coágulo. Una vez que los coágulos sedimentaron, se les midió la carga neta mediante el método de potencial Z. Para analizar la velocidad de sedimentación, se realizaron determinaciones de distribución de tamaño de los coágulos en función de la concentración aplicada.

2.3.4.3. Arcilla-coagulante

Luego de tratar la muestra con arcilla, se realizó la combinación con un coagulante mediante el tratamiento que se mencionó con anterioridad.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Se tomó una muestra de agua, a la que se le agregó la arcilla EsVAq (Fluka) con un dosaje de 3 g/L. Se mantuvo en agitación durante 90 minutos a 50 rpm y luego se la dejó sedimentar por 30 minutos. Al sobrenadante obtenido, se le tomaron muestras y se adicionó distintas cantidades de diferentes coagulantes. Se agregó cloruro férrico en concentraciones de 10 mg/L, 20 mg/L y 400 mg/L, y sulfato de aluminio en concentraciones de 20 mg/L y 400 mg/L.

Además, se realizaron experiencias similares invirtiendo el orden de los distintos compuestos. Esta vez, se trató la corriente industrial con diferentes concentraciones de coagulante (20 mg/L y 400 mg/L) permitiendo la agitación durante 17 minutos y 30 minutos para la sedimentación. Como segunda etapa, a este sobrenadante se le agregó arcilla modificada con el silano viniltrimetoxysilano de Fluka con un dosaje de 3 g/L, se agitó por 90 minutos y se permitió su sedimentación por 30 minutos. Finalmente, se tomó una muestra para medir DQO.

En todos los casos se midió DQO y pH al sobrenadante, incluidos los pasos intermedios.

2.3.4.4. Coagulante-oxidante

Los resultados obtenidos del proceso anterior fueron similares, como se observará en el próximo capítulo, es por esto que se decidió realizar la combinación de coagulante y oxidante, teniendo en cuenta que el coagulante es más económico que la arcilla modificada.

En esta experiencia se combinó el coagulante, en concentraciones de 400 mg/L y 1200 mg/L, tanto con cloruro férrico como con sulfato de aluminio.

Siguiendo la metodología anterior, luego de la sedimentación de los coágulos, se separó el sobrenadante y se le adicionó peróxido de hidrógeno, como agente oxidante, con una concentración de 7 mL/L y sulfato cúprico, con una concentración 5 mM, como catalizador. Por último, la muestra se mantuvo inmersa en baño maría a 50° durante 1 hora.

En todos los casos se midió DQO y pH al sobrenadante.

2.3.5. Oxidantes fuertes

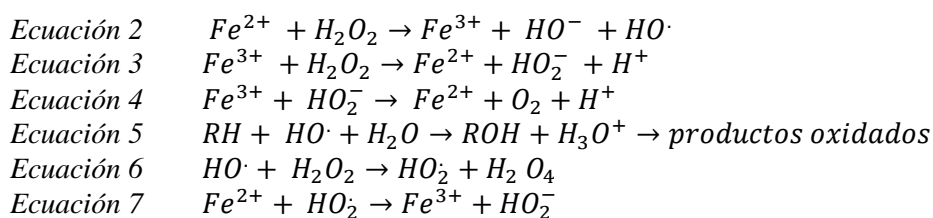
Debido a que los oxidantes utilizados fueron débiles, se procedió a hacer uso de oxidantes más fuertes para poder analizar su factibilidad.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Fenton: Este proceso se caracteriza por la generación de radicales $HO\cdot$ y $HO_2\cdot$, oxidantes muy fuertes, es decir, intervienen sobre la materia orgánica produciendo su degradación.

El proceso de Fenton emplea una combinación de Fe^{2+} y peróxido de hidrogeno, el cual es sometido a un mecanismo en el que intervienen componentes intermedios. Además, el radical libre, que es altamente reactivo, interactúa en la descomposición catalítica del peróxido de hidrogeno. Las reacciones que participan se detallan a continuación (Ecuación 2, Ecuación 3, Ecuación 4, Ecuación 5, Ecuación 6 y Ecuación 7).



La primera reacción (Ecuación 2) es muy rápida, casi espontánea. Mientras que la segunda (Ecuación 3) es muy lenta y tres veces más endotérmica que la primera, lo cual, en muchas ocasiones es un problema a la hora de regenerar los iones Fe^{2+} .

La eficiencia del proceso depende principalmente de la concentración de reactivos (Fe^{2+} y H_2O_2) y del pH, el cual debe permanecer entre un rango de 3 ± 1 , ya que a valores superiores el hierro precipita (Andrade, 2014). A valores de pH inferiores a 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe^{3+} se mantiene en solución y descompone al peróxido de hidrógeno, como se representa en la Ecuación 6.

Para esta experiencia, se preparó una solución 1 mM de Fe^{2+} , adicionando 1 mL/L de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso. Por otro lado, la solución fue llevada a pH = 3 (ajustado con HCl) para evitar la precipitación de los iones Fe^{3+} , como se mencionó anteriormente. Además, se partió de una muestra tratada previamente con el coagulante sulfato de aluminio, siguiendo un procedimiento similar al de la sección 2.3.4.4.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Foto-Fenton: El empleo de radiación UV-Vis incrementa el poder de oxidación principalmente por la foto-reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Figura 2-18), la cual produce más radicales hidroxilos y de esta forma el ciclo de reacción es más eficiente.

Las reacciones de Foto-Fenton, demuestran una gran dependencia del pH de las soluciones a ser tratadas y se ha demostrado que el rango óptimo de operación es entre 2 y 4. En este intervalo de pH, la especie predominante en la disolución acuosa es $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ la cual absorbe radiación por debajo de 600 nm. Se trata de una reacción redox interna inducida por la luz que produce $\text{Fe}(\text{II})$ y radicales hidroxilos.

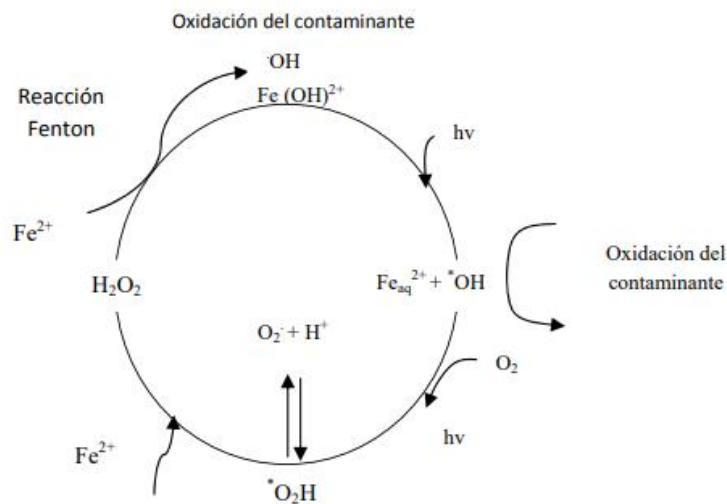


Figura 2-18: Modelo del sistema de foto-Fenton.

La radiación ultravioleta se caracteriza por longitudes de onda muy cercanas a las de la luz del sol. Los parámetros más importantes de la radiación UV relacionados con la desinfección del agua residual y la oxidación de la materia orgánica en los experimentos conducidos fueron:

Longitud de onda: 275 y 375 nm

Tiempo de exposición: El tiempo requerido de exposición a la luz ultravioleta es inversamente proporcional a la intensidad de la luz que penetra el fluido, teniendo en cuenta la capacidad de absorción del fluido y la dispersión de la luz debido a la distancia (Andrade, 2014).

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Para realizar esta oxidación se preparó una solución madre disolviendo 0,278 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (

Figura 2-19) en 50 mL de agua destilada.

Una vez preparada la solución madre, se tomaron 12 mL de la misma y se adicionaron 38 mL del efluente a tratar, previamente filtrado. De esta manera, se obtuvo una solución de 5 mM de Fe^{2+} . El pH inicial fue de 6-7, por lo que se llevó la solución a $\text{pH} = 3$ para que el Fe^{3+} no precipite.



Figura 2-19: Sal de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

A la solución formada se le agregó 0,5 mL de H_2O_2 periódicamente cada 30 min. Este ensayo tuvo una duración de 5 h y la muestra se mantuvo en agitación continua y expuesta a la luz. En la Figura 2-20, se muestra el dispositivo utilizado para la prueba.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES



Figura 2-20: Equipo utilizado para ensayo foto-fenton.

2.3.6. Membranas

Clasificación de membranas poliméricas: Estas pueden clasificarse según su la estructura que dependerá a su vez de la síntesis empleada.

- Membranas densas: están constituidas por un polímero sólido no poroso.
- Membranas porosas: estas pueden ser simétricas o asimétricas.
- Membranas compuestas: combinan las ventajas y selectividad de los polímeros densos, con la cinética de transporte más rápido de las membranas porosas.

Clasificación de membranas según su morfología: Las membranas anisotrópicas son aquellas que cuentan con una capa muy fina, llamada película, soportada por otra capa subyacente más espesa y más porosa. La capa pelicular es responsable de las funciones principales de las membranas, ya que el flujo y la selectividad dependen solo de la estructura de esta capa. La capa soportante presenta una resistencia despreciable a la transferencia de masa y está presente solo

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

como soporte mecánico. Dentro de las membranas anisotrópicas se pueden distinguir: membranas asimétricas y mixtas, Figura 2-21 y Figura 2-22, respectivamente. Las membranas asimétricas son preparadas en base a un mismo material, en cambio las mixtas están compuestas por una capa superior distinta a la subcapa.

Por otro lado, se pueden distinguir las membranas simétricas de las asimétricas. Las membranas simétricas poseen una estructura regular en relación a la forma y tamaño de poros, en cambio las asimétricas poseen una estructura irregular, esto se puede observar en la Figura 2-23, a y b respectivamente.

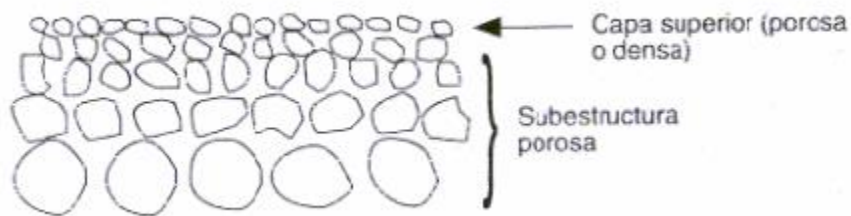


Figura 2-21: Estructura membranas asimétricas.

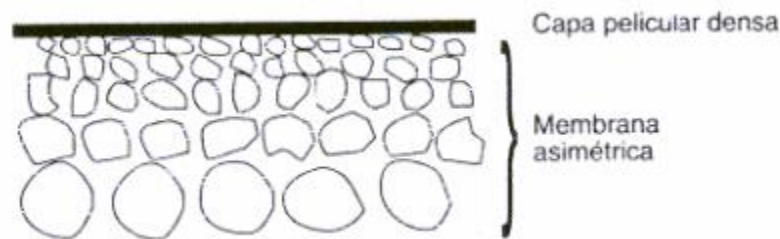


Figura 2-22: Estructuras membranas mixtas.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

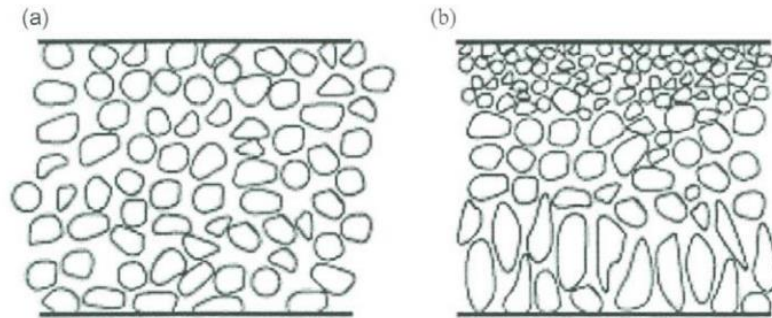


Figura 2-23: Estructura membranas simétricas (a) y estructura membranas asimétricas(b).

2.3.6.1. Síntesis de membranas de polisulfona

La polisulfona es un polímero no hidrófilo que tiene una tendencia relativamente alta a la adsorción, pero tiene una muy buena estabilidad química, mecánica y térmica. Su estructura puede observarse en la Figura 2-25. La mayor parte de estas membranas se mezclan con otros polímeros hidrófilos para dotarlos de mejores propiedades antiensuciamiento.

La síntesis de membranas de polisulfona llevadas a cabo en el laboratorio fue de tipo simétrica, mediante el método de inversión de fase, el cual consiste en transformar una disolución polimérica líquida en un polímero de manera controlada. El polímero se disuelve en un disolvente adecuado y se moldea como una película de 0,1 a 1 mm de espesor. Después se añade a esta película líquida un no disolvente, produciéndose una precipitación y una separación de fase.

El proceso llevado a cabo, inició con la preparación de una solución de polisulfona (PSF), para la cual se pesaron 5,37 gr del mismo, y se disolvió en 30 mL de un solvente orgánico, DMAC, ya que no es soluble en agua. Luego, se agitó la solución por 24 h en un agitador magnético Velp Científico Arex con calentador, a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se adicionaron 1,79 g de PVP_K30 que es el formador de poros. Finalmente, cuando se sumergió la membrana en agua (el PVP se transfiere a la fase acuosa) la película precipitó por separación de fases líquido/líquido a sólido, produciéndose la membrana simétrica de alta selectividad (Figura 2-24).

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES



Figura 2-24: Membrana simétrica.

Este proceso se encuentra fuertemente controlado por la termodinámica del sistema ternario: concentración del polímero, temperatura (asociado a la viscosidad de la solución de polímero) y la concentración del solvente orgánico. Es por esto que se intentó controlar las variables de la manera más eficiente. Todo el proceso se realizó a temperatura ambiente, a pesar de que el método originalmente conlleva un aumento de temperatura.

Inicialmente, se colocó la solución preparada en un dispositivo, como el que se presentó en el Capítulo 2, a partir del cual se especificó el espesor, y además permitió esparcir la solución de manera uniforme sobre una placa de vidrio. Luego, esta placa se sumergió en el no-solvente (agua) el cual generó el fenómeno de inversión de fase. Finalmente, se dejó secar la membrana por un corto tiempo, para luego poder ser utilizada.

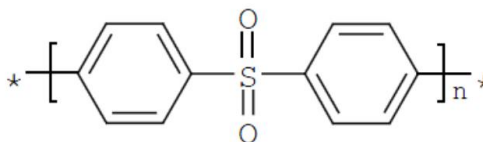


Figura 2-25: Estructura de la polisulfona.

2.3.6.2. Proceso de ultrafiltración

El proceso de filtración por membrana consiste en una corriente de alimentación que se divide en dos: un retenido o rechazo, que contiene los materiales que no atraviesan la membrana,

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

y un permeado, cuyo contenido es el de los materiales que sí han atravesado, tal como se observa en la Figura 2-26.

En la ultrafiltración, la fuerza impulsora que gobierna el proceso, es una diferencia de presión, en el cual, los coloides, las partículas y las especies solubles de elevada masa molecular son retenidas por un mecanismo por exclusión de tamaño, que varían entre 0,01 y 0,1 micrómetros. En general, deja pasar aquellos materiales inorgánicos iónicos y retiene partículas discretas de materia y especies orgánicas iónicas y no iónicas, dependiendo el peso molecular.

El procedimiento llevado a cabo en el laboratorio consistió en colocar la alimentación en un recipiente abierto a la atmósfera, conectado a otro, mediante la membrana. En este último se recolectó la corriente que logró atravesar la membrana y, además, se lo conectó a una bomba, generando vacío.

Primero se cortó la membrana del tamaño que el equipo dispone y luego se colocó la misma. El siguiente paso consistió en encender la bomba, para generar vacío y finalmente, se volcó la corriente a tratar. Se midió el volumen inicial de alimentación y el tiempo de inicio, luego el tiempo final de filtración y la cantidad de corriente filtrada. De esta manera se pudo calcular el flujo filtrado o velocidad de filtración. También se realizó un análisis de DQO a la muestra inicial y al permeado.

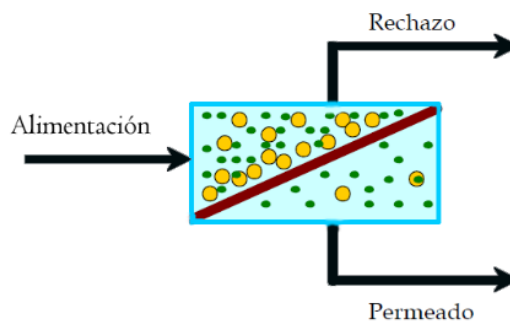


Figura 2-26: Equema representativo de un proceso de ultrafiltración.

El ensayo descrito anteriormente, fue realizado para tres membranas diferentes. La primera, con una membrana simétrica de polisulfona sintetizada en el laboratorio, descrita en la sección 2.3.6.1.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

El segundo grupo de membranas utilizadas fueron del tipo mixtas. Las membranas formadas con el polímero PVDF (Figura 2-27), están combinadas con partículas de gamma alúmina y esmectita. El polifluoruro de vinilideno (PVDF) es hidrófobo y tiene una excelente estabilidad química y térmica.

El agregado de un sistema particulado a la matriz polimérica, puede mejorar las características de la membrana, aumentando la selectividad, resistencia térmica o mecánica. El sistema particulado debe ser afín con el polímero. En el caso de las partículas de gamma alúmina, a pesar de ser hidrofílicas, son más pequeñas que las partículas de esmectita modificada, lo que permite una mejor distribución. En cambio, las esmectitas modificadas químicamente con el grupo silano, son más afín con el polímero debido a su característica hidrofóbica. El agregado del sistema particulado, reduce el ensuciamiento de la membrana cuando se tratan emulsiones petróleo-agua, lo que conlleva a mantener el flujo permeado por más tiempo.

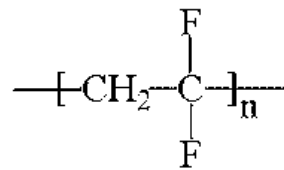


Figura 2-27: Estructura de PVDF.

2.3.7. Determinación de DQO

La DQO de una muestra mide la cantidad de materia orgánica mediante la oxidación química de los compuestos orgánicos disueltos con dicromato de potasio (oxidante muy fuerte) en una solución de ácido sulfúrico. El oxígeno consumido por la conversión de compuestos orgánicos se expresa en $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. El dicromato de potasio es una sal de cromo hexavalente, de color naranja fuerte que, al oxidar una sustancia, se transforma en Cr^{+3} de color verde opaco.

En este trabajo la DQO se determinó mediante el método fotométrico, que se basa en la medición de la concentración de Cr^{+3} luego de la oxidación. Las muestras absorben a distintas longitudes de onda para Cr^{+3} y Cr^{+6} .



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

El método presenta dos rangos de medición: el de baja concentración (100-1500 mg/L) y el de alta concentración (1-15 g/L). El combo está compuesto por dos reactivos: Cr^{+6} con ácido fuerte, y sal metálica que cumple la función de catalizar la reacción, además de eliminar las posibles interferencias de cloruros. Para el caso del rango de baja, se adicionaron a 2 mL de muestra, 2 mL de reactivo 1 y 0,2 mL de reactivo 2, según indicaciones del fabricante. Por otro lado, para el caso de rango alto, se adicionaron a 0,2 mL de muestra, 1,8 mL de agua destilada, 2 mL de reactivo 1 y 0,2 mL de reactivo 2. Para la preparación del blanco, se agregaron 2 mL de agua destilada y los reactivos 1 y 2 en las cantidades que se mencionaron anteriormente.

De acuerdo al método, el tiempo de reacción fue de 2 horas en un digestor a 148° . Luego, se retiraron las muestras y se las dejó enfriar por 10 minutos, pasado este tiempo se agitaron levemente y continuaron enfriándose hasta alcanzar temperatura ambiente.

Por último, se llevó a cabo la medición de la DQO en el equipo Nanocolor UV/VIS (MACHEREY – NAGEL MN).



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Capítulo 3 : Resultados y discusión

3.1. Mediciones de DQO

Se realizaron mediciones de DQO a las muestras, antes y después de cada tratamiento realizado al agua con el objetivo llevarlo a especificación ($DQO < 250 \text{ mg/L}$). En el siguiente capítulo se presentarán los resultados obtenidos.

Las experiencias realizadas con arcilla fueron bien detalladas en la sección 2.3.3 de metodología.

3.1.1. *Contacto con arcillas*

Como primer paso, se tomó una gran variedad de arcillas con distintas funcionalizaciones con el objetivo de tener diferentes principios de separación.

El primer grupo de arcillas modificadas tenían la característica de tener distintos grados de hidrofobicidad. Tuna (2010) demuestra el papel fundamental de esta elección en la disminución de DQO de un efluente de una embotelladora regional.

Para poder identificar las distintas arcillas se realizó la medición del ángulo de contacto mediante el software libre MBRuler. Como ejemplo, en la Figura 3-1 se puede observar la medición de los ángulos izquierdo y derecho de la arcilla 2CASVOR Ind, tomando como resultado el promedio de los mismos.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

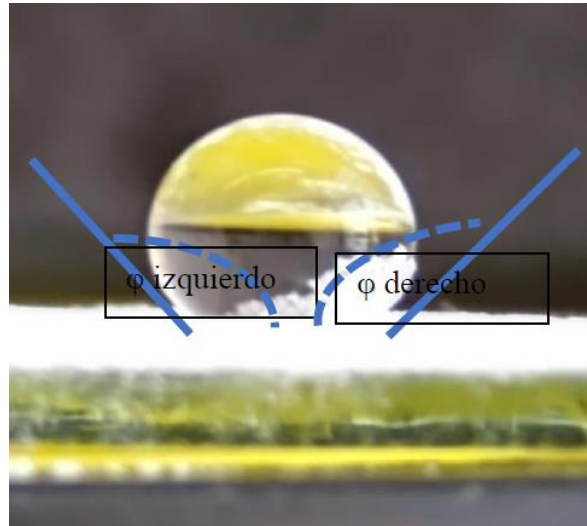


Figura 3-1: Gota de agua sobre arcilla 2CASVOR Ind.

En la Tabla 3-1 se presenta la nomenclatura de las distintas arcillas y el valor de sus ángulos de contacto.

Tabla 3-1: Identificación y ángulo de contacto de arcillas.

Tipo de arcilla	ϕ°
2EsVOR Ind 18/7/08	110
2EsVORH Ind	96
2CaSVOR	160
2CaSVOR Ind 31/10/08	135
2CaSVORH Ind 4/11/08	118
2EsSVAq2	42
EsVAq (Fluka)	45

La muestra nombrada como 2EsVOR Ind 18/7/08 corresponde a una Esmectita silanizada por vía anhidra con VTMS (viniltrimetoxisilano), cuyo grupo activo es el vinilo, al igual que en el caso del producto Silquest 172E. Luego, esta muestra fue hidrolizada con NaOH a un



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

pH = 11 generando la muestra 2EsVORH Ind. Puede notarse la reducción del ángulo de contacto mediante el proceso de hidrólisis.

Las muestras identificadas como 2EsSVAq2 y EsVAq (Fluka) son dos lotes diferentes de la misma síntesis, para las cuales se injertó el silano viniltrimetoxisilano (VTMS) de Fluka a la esmectita, mediante vía acuosa. Como puede observarse, respecto al ángulo de contacto, la síntesis mediante vía acuosa genera productos que tienen una hidrofobicidad menor a los productos obtenidos por vía anhidra. Es por esto que es de gran interés evaluar la disminución de la DQO, luego de tratar las muestras con estas arcillas.

La muestra 2CaSVOR corresponde a un material distinto. Se trata de una caolinita regional que fue silanizada mediante vía anhidra con el producto VTMS, en una muy pequeña escala. En cambio, la muestra 2CaSVOR Ind 31/10/08 contiene el grupo silano y la arcilla caolinita de partida, pero en la síntesis se mantuvo una relación distinta de sólido-líquido, silanizando 200 g de arcilla. Esta muestra de arcilla se modificó posteriormente mediante el proceso de hidrólisis, obteniendo como resultado la muestra 2CaSVORH Ind 4/11/08. Tal como en el caso de las muestras de esmectita, puede observarse que el proceso de hidrólisis resulta en una disminución del grado de hidrofobicidad.

En la Tabla 3-2, se puede identificar los resultados de los valores de DQO, obtenidos del sobrenadante de las muestras luego del tratamiento con las distintas arcillas funcionalizadas, con el tipo de sedimentación, tiempo de contacto y el dosaje utilizado.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 3-2: Resultados de DQO del sobrenadante de muestra luego del contacto con organoarcillas.

Tipo de Arcilla	Dosaje [g/L]	Tiempo de contacto [h]	Tipo de sedimentación	DQO [mg/L]	Reducción de DQO [%]
Muestra de agua a tratar	-	-	-	2679	-
2EsVOR Ind 18/7/08 2CaSVOR 2CaSVOR Ind 31/10/08	3	1	Centrifugación a 4000 [rpm] por 10 [min].	1886 2490 2101	25,5 7,0 21,6
2EsVOR Ind 18/7/08	3	24	Centrifugación a 4000 [rpm] por 10 [min].	1056	60,6
2EsVOR Ind 2CaSVORH Ind 4/11/08 2EsVAq2	1	24	Centrifugación a 4000 [rpm] por 10 [min].	1170 1566 2151	56,3 41,5 19,7
2EsVAq (Fluka)	3	1,5	Sedimentación natural durante 30 [min]	1181	56,0

El objetivo del estudio de las distintas arcillas fue obtener un parámetro de referencia de la disminución de la DQO, tiempo de contacto y dosaje, utilizando únicamente organoarcillas.

Observando los resultados de la Tabla 3-2 se concluyó lo siguiente:

- Al aumentar el tiempo de contacto, también se produjo un aumento en el grado de separación. Para el caso de la muestra 2EsVOR Ind, se incrementó el tiempo de

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

contacto de 1 h a 24 h, resultando en un aumento del porcentaje de reducción de DQO de 25,5 % a 60,6 %, manteniendo un dosaje de 3 g/L.

- Por otro lado, pudo observarse que para la muestra 2CaSVOR Ind al disminuir el dosaje de 3 a 1 g/L e incrementar el tiempo de contacto, se produjo un aumento en el grado de separación de 21,6 % a 41,5 %.
- Para los dos tipos de arcillas estudiadas, esmectitas y caolinitas, se puede observar un aumento del grado de separación para dosajes de valores pequeños, lo cual es muy deseable económicamente. Por el contrario, se necesitan tiempos de contacto elevados, lo que no permite planificar un proceso de separación continuo.
- En el caso de las muestras 2EsVOR Ind 18/7/08 y 2CaSVOR Ind 31/10/08 también se pueden observar un aumento del grado de separación para dosajes pequeños, manteniendo el dosaje y el tiempo de contacto. Al parecer, el tipo de arcilla no es tan importante como la hidrofobicidad, para estas últimas se obtuvo un ángulo de contacto similar.
- Puede concluirse que, de acuerdo a los distintos parámetros que se tuvieron en cuenta en la silanización, pueden producirse materiales con distinto grado de hidrofobicidad, manteniendo el tipo de arcilla y el tiempo de contacto. La muestra 2CaSVOR ($\varphi=160^\circ$) manifestó una elevada hidrofobicidad en comparación con la muestra 2CaSVOR Ind 31/08/08 ($\varphi=135^\circ$), resultando un estado de agregación en el contacto sólido-líquido y por lo tanto disminuyendo el área interfacial provista por el sólido para llevar a cabo la separación.
- Las muestras EsVAq (Fluka) y 2EsSVAq2 pertenecen a dos lotes distintos de silanizaciones, a partir de la misma esmectita con VTMS, tomando la ruta acuosa. Esta arcilla es la que tuvo como resultado la hidrofobicidad más baja, lo que conlleva a un contacto sólido-líquido más óptimo en el proceso batch. Se demuestra a partir de los ensayos que, se debe utilizar un mayor dosaje con un menor tiempo de contacto para obtener un buen desempeño. Con un dosaje de 3 g/L y 1,5 h de contacto, se obtuvo un resultado similar a los obtenidos con la organoarcilla 2EsVOR Ind, aplicando un dosaje de 1 g/L y 24 h de contacto.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

- En el caso de las arcillas silanizadas por vía acuosa, se obtuvo como resultado un tiempo de sedimentación natural de 30 min.

A partir de los resultados obtenidos, puede observarse que la aplicación de la arcilla 2EsVOR, con dosaje 3 g/L y 24 h de contacto, fue la más óptima. Sin perder el foco del trabajo, es decir, poder aplicar el proceso a gran escala, se concluyó que no se utilizarían arcillas silanizadas vía orgánica o anhídrica (aquellas cuya nomenclatura es OR) debido que su síntesis tiene un mayor costo económico.

Realizando un análisis similar al anterior, los tiempos de contacto elevados son poco recomendables a la hora de aplicarlos a escala industrial, debido a que se busca emplear procesos continuos.

Teniendo un panorama de los tiempos de contacto necesarios para disminuir la DQO, se optó por destinar el uso de arenas silanizadas como etapa final del proceso de refinamiento, debido a que, al ser un sistema semicontinuo, el tiempo de residencia resulta bajo.

Como es necesario medir en todos los ensayos DQO, se planteó medir la reducción de hidrocarburos en el agua y así poder usar este parámetro para el análisis. Para este método, reglamentado en la norma API 45, se utilizó cloroformo como líquido extractor, debido a que el hidrocarburo es más soluble que en el agua, y se midió absorbancia por espectrofotometría.

Se tomó el sobrenadante de la muestra tratada con 2EsVAq2 y se le realizó el proceso antes mencionado. Lo esperado en esta prueba era observar dos fases: una acuosa y otra de cloroformo, ya que este último es inmiscible en agua. El resultado no fue el esperado, por el contrario, pudo observarse que en la fase acuosa había cloroformo emulsionado (Figura 3-2).

Este resultado, permitió concluir que en la fase acuosa podría llegar a estar presente un compuesto con afinidad tanto al cloroformo, como al agua, por este motivo el cloroformo se mantendría emulsionado en la fase acuosa. De esta manera, se decidió descartar la medición de hidrocarburos por absorbancia.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES



Figura 3-2: Cloroformo emulsionado en fase acuosa.

Por otro lado, teniendo en cuenta los resultados de la aplicación del proceso anterior, para que un compuesto tenga afinidad por el agua y por el cloroformo, este debe contener una contribución polar y otra apolar. Además, la contribución polar tendría que ser lo suficientemente fuerte, para que el compuesto que lo posea no haya podido removerse en el contacto con la organoarcilla hidrofóbica. A partir del planteo realizado, se propone el uso de una organoarcilla con un grupo polar, tal como lo es el grupo amino, buscando analizar la factibilidad de retener el compuesto en cuestión. Por otro lado, para que el grupo amino este cargado, el pH debe mantenerse en cierto valor para el cual el nitrógeno estará protonado, tal como se manifiesta en la Figura 3-3.

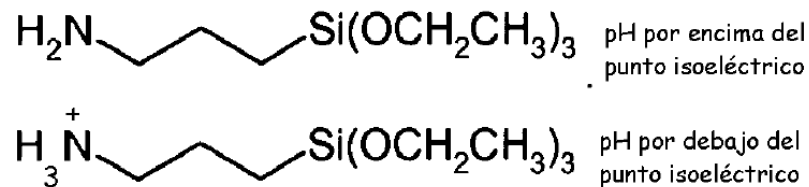


Figura 3-3: Grupo amino por encima y por debajo del punto isoelectrico.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Se emplearon dos etapas de separación batch en serie, aplicando dos agentes materiales distintos en cada una de ellas. Como primera etapa se contactó la arcilla 2EsVAq2, para todos los ensayos con un tiempo de contacto de 1440 min, un dosaje de 1 mg/L y un pH entre 6-7, cuyo DQO es 2151 mg/L. Luego, se separó el sobrenadante resultante y como segunda etapa se lo contactó con distintas arcillas, las mismas pueden observarse en Tabla 3-3.

Tabla 3-3: Características de la segunda etapa batch.

Arcilla 2° etapa	Dosaje [g/L]	pH	Observación	Tiempo de agitación [min]	DQO [mg/L]	Rendimiento de DQO con respecto a la etapa 1 [%]
2EsSaAq	1	7-6	pH libre	50	1928	10,4
2EsSaAq	1	5	pH ácido, permite protonar el grupo amino.	30	2559	-
2Es	1	7-6	La arcilla tiene carga negativa.	50	2374	-
2Es	1	5		50	1817	15,5
Carbón activado	1	7-6	Buen desempeño para adsorber varios contaminantes.	50	1632	24,1

Puede observarse, en la Tabla 3-3, que el compuesto para el que se obtuvieron mejores resultados, como segunda etapa, resultó ser el carbón activado. A pesar de esto, la disminución de DQO resultante es muy pequeña, además, de que no logró desodorizar la muestra.

Para el caso de las muestras tratadas con 2EsSaAq acidificada y 2Es a pH libre, puede notarse un aumento del valor de DQO. Estos resultados, puede deberse a la presencia de sólidos



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

en las muestras a las que se le realizó medición del parámetro en cuestión, los cuales pueden haber ocasionado interferencias.

Por otro lado, puede advertirse un grado de separación pequeño, para la muestra tratada con la arcilla modificada con el grupo amino, sin embargo, el tiempo de contacto fue mucho menor al de los demás ensayos (30 min), lo que indicó que, en el caso de existir componentes con carga negativa, estarían en baja concentración. Además, debe considerarse que, si se encuentran presentes compuestos con carga negativa, al disminuir el pH estas podrían neutralizarse, entonces el grupo amino no cumpliría ninguna función, ya que el principio de adsorción es electrostático y no habría cargas.

Otra observación que puede analizarse, es respecto a la arcilla natural, la cual no produjo una disminución significativa del valor de DQO. De todas maneras, el grado de separación es mayor que el obtenido con la arcilla de carga positiva, debido a esto, se cuestionó si la separación que realiza la arcilla natural es por separación de cargas o por floculación.

A partir de los resultados analizados, se propuso aplicar otro proceso para la disminución de la DQO remanente.

Por último, partiendo del ensayo realizado con cloroformo, se observó, al sobrenadante de este último y la muestra tratada con la arcilla 2EsSVAq2, la formación de un depósito marrón en la interfase. Esto podría deberse a sólidos en suspensión que continúan en contacto con el agua, de esta manera, para todos los ensayos que se realizaron luego, se decidió filtrar la muestra con anterioridad a la aplicación de cualquier tratamiento.

3.1.2. Combinación en serie

3.1.2.1. Contacto arcilla-coagulante

El objetivo de esta parte es hacer el estudio del comportamiento de los coagulantes seleccionados. En la experiencia, se hizo uso de muestras de agua de entrada y salida del proceso de tratamiento de la empresa Mata Negra (sin tratamiento previo). Se contactó agua de entrada con el agente material 2CaSVOR Ind 31/10/08 y luego se hicieron diferentes contactos de agua con FeCl_3 como coagulante a diferentes concentraciones. Los contactos y los resultados de DQO, se



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

detallan en la Tabla 3-4, mientras que el rendimiento en porcentaje del DQO se encuentra en la Tabla 3-5.

Tabla 3-4: DQO en mg/L del tratamiento con coagulante a diferentes concentraciones de $FeCl_3$.

2CaSVOR Ind 31/10/08	Agua de entrada de la empresa	Agua de salida de la empresa	Concentración de $FeCl_3$ en mg/L
2490	2600	943	0
1300	1400	915	15
1200	1400	920	30

Tabla 3-5: Rendimiento [%] de la DQO en el tratamiento con coagulante a diferentes concentraciones.

2CaSVOR Ind 31/10/08	Agua de entrada de la empresa	Agua de salida de la empresa	Concentración de $FeCl_3$ en mg/L
-	-	-	0
47,8	46,1	3	15
51,8	46,1	2,4	30

Además, se midió el pH a cada una de las muestras (Tabla 3-6).

Tabla 3-6: pH del tratamiento con coagulante a diferentes concentraciones de $FeCl_3$.

2CaSVOR Ind 31/10/08	Agua de entrada a la empresa	Agua de salida de la empresa	Concentración de $FeCl_3$ en mg/L
-	7	-	0
8	6/7	5	15
8	6/7	5	30



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

A partir de los resultados obtenidos, se concluyó que el agregado de coagulante reduce considerablemente la DQO y no modifica el pH a estas concentraciones. Cabe destacar que el agregado del coagulante disminuyó la DQO en un 46,1 % para el agua de entrada, pero no generó disminución considerable en la muestra de salida. Esto puede deberse al hecho de que los compuestos contaminantes que son retenidos por los coagulantes son los mismos que decantan en los tanques de la empresa, por lo tanto, al ponerlos en contacto no causan diferencia alguna ya que esos componentes ya no se encuentran en el agua.

Las pruebas anteriores se realizaron sobre 4 mL de muestra, por lo que a continuación, se procedió a utilizar un volumen mayor (100 mL) de la muestra de entrada sin tratar. En base a los resultados presentados en la Tabla 3-5, se observó que la disminución de la DQO es poco sensitiva a la concentración de coagulante utilizado, por lo que se decidió utilizar la más baja para reducir la cantidad de químicos que se le añaden al agua. Cuando se realizó el ensayo con 100 mL de muestra y 15 mg/L de $FeCl_3$, los resultados no fueron los esperados, el agua continuaba turbia y no se observó formación de coágulos, el valor de DQO fue de 4500 mg/L y el pH resultó entre 5 y 6.

Resultó llamativo que el valor de DQO fuera mayor que el valor inicial, por lo que se midió nuevamente su valor, tanto de la entrada como de la muestra filtrada con papel, ya que pudo haberse contaminado al ser filtrada y trasvasada a otro bidón. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 3-7.

Tabla 3-7: DQO en mg/L de la muestra de entrada proporcionada por la empresa.

1er bidón de alimentación	2do bidón de alimentación	1era filtración del 1er bidón	2da filtración del 1er bidón	1era filtración del 2do bidón
7400	13100	7900	4300	4100

Cabe aclarar que los dos primeros bidones (1er y 2do) fueron entregados por Mata Negra el mismo día en dos recipientes diferentes, es por eso que se hizo la diferenciación de los mismos.

Con estos resultados se concluyó que el aumento de la DQO observado anteriormente no se debió a un problema del filtrado (al analizar los datos de la Tabla 3-7, se observa que el filtrado

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

ayuda a disminuir la DQO del agua de entrada sin tratar) sino que el agua posee un compuesto que con el paso del tiempo (considerando que parte de ese tiempo la muestra está fuera de la heladera) causa un aumento en el valor de la DQO. Por esa razón se le solicitó a la empresa una nueva muestra y se la guardó en heladera para su preservación (así se mantuvo a lo largo de todas las experiencias). Este hecho permitió establecer como criterio que una vez alcanzado el objetivo de vertido (DQO menor a 250 mg/L), al final de todo el tratamiento, la muestra debe conservarse durante un período de tiempo en el laboratorio a temperatura ambiente para monitorear si la DQO aumenta o se mantiene constante. Si la DQO aumenta, representaría aún un problema, ya que en el Lavadero industrial se alcanzaría el valor necesario para el vertido, pero con el paso del tiempo llegaría a la planta de tratamiento de agua con mayor DQO que el obtenido al momento de ser vertida. Si de lo contrario el valor se mantiene, se habría logrado extraer el compuesto que causa dicho aumento de DQO.

Una vez obtenida la nueva muestra se ensayó el sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3$) como coagulante, con concentraciones de 20 mg/L y 400 mg/L. Para la menor concentración se observó formación de coágulos, pero el agua continuaba turbia, mientras que a la mayor concentración el agua quedó completamente transparente. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 3-8.

Tabla 3-8: DQO en mg/L de la muestra con $Al_2(SO_4)_3$ como coagulante

Concentración del coagulante en mg/L	0	20	400
Muestra de Entrada de la empresa	3900	3300	1411
Reducción de DQO [%]	-	15,4	63,8

A partir de la Tabla 3-8 se pudo notar que, si luego de la acción del coagulante la muestra permanece turbia, como ocurre para baja concentración del agente químico, el valor de DQO se mantiene elevado, por lo que, para futuros estudios es posible utilizar este indicio para establecer la concentración de este coagulante sin la necesidad de medir la DQO.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Para la concentración de coagulante ensayada de 400 mg/L, la reducción de DQO resultó del 63,8 %, que, si bien es un porcentaje elevado no permitió alcanzar el requerimiento de vertido. Deberían ensayarse mayores concentraciones de coagulante o combinar la etapa de separación con otra en serie.

Cabe destacar que, a partir de aquí, se utilizó la última muestra de agua que se pidió a Mata Negra, que siempre se mantuvo en la heladera excepto en los momentos en que se utilizaba.

Se realizaron dos trenes diferentes de contacto, para poder lograr no solo la disminución de la DQO sino analizar, si es que existiera, un comportamiento diferente dependiendo del orden de contacto.

En el primer tren, se contactó el agua con el agente químico FeCl_3 (coagulante) con una concentración de 10 mg/L, como primera etapa y luego, con la organoarcilla EsVAq (Fluka) con dosaje 3 g/L en las condiciones mencionadas en el apartado 2.3.4.3, como segunda etapa. A continuación, en la Tabla 3-9 se muestran los resultados de DQO.

Tabla 3-9: Resultados del primer tren de separación

Contactos	DQO [mg/L]	Rendimiento [%]
Efluente sin tratar	5700	-
Luego del contacto con coagulante	4500	21
Luego del contacto con 1°) coagulante y 2°) organoarcilla	1489	67

La cascada de etapas presento un rendimiento global del 73,9 % en la disminución de la DQO.

En el segundo tren de separación se contactó primero con al agente material y luego con el agente químico, manteniendo las condiciones de los mismos antes mencionada. A continuación, en la Tabla 3-10 se muestran los resultados de DQO.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 3-10: Resultados del segundo tren de separación

Contactos	DQO [mg/L]	Rendimiento [%]
Efluente sin tratar	5700	-
Luego del contacto con organoarcilla	1467	74,3
Luego del contacto con 1°) organoarcilla y 2°) coagulante	1439	2

La cascada de etapas presento un rendimiento global del 74,7 % en la disminución de la DQO.

Ambos trenes de separación propuestos y llevados a cabo, resultaron con un rendimiento de aproximadamente un 74 %, siendo la organoarcilla la de mayor rendimiento en comparación al coagulante. En el segundo tren, vemos que es la arcilla quien disminuyó la DQO a 1500 mg/L, mientras que la participación del coagulante no fue relevante.

Con el objetivo de investigar con mayor profundidad al coagulante, se realizó otro ensayo donde se aumentó la concentración del mismo, para determinar si es así que logra disminuir la DQO del agua.

La muestra de agua fue contactada, nuevamente, con EsVAq (Fluka) y luego se dividió el sobrenadante en dos fracciones. Posteriormente, se contactó cada fracción con diferentes concentraciones de coagulante, 20 mg/L y 400 mg/L.

Para el caso del coagulante $FeCl_3$ se detalla en la Tabla 3-11 los resultados de DQO medidos.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 3-11: Resultados del contacto del agua con arcilla y luego con coagulante FeCl₃.

	Muestra de agua inicial	Sobrenadante del contacto con Fluka	Sobrenadante del contacto con Fluka y FeCl₃ a 20 [mg/l]	Sobrenadante del contacto con Fluka y FeCl₃ a 400 [mg/l]
DQO [mg/L]	2600	1389	1408	1371
Rendimiento [%]	-	46,57	45,84	47,26

A partir de estos resultados se concluye que la concentración del coagulante no causa modificaciones apreciables en la DQO variando su concentración.

Luego, para comparar los coagulantes se contactó primero el agua con la arcilla EsVAq (Fluka) y al sobrenadante se lo dividió en dos fracciones para agregarle 400 mg/L de FeCl₃ a una fracción e igual concentración de Al₂(SO₄)₃ a la otra fracción. En la Tabla 3-12 se detallan los resultados de DQO obtenidos.

Tabla 3-12: Resultados del contacto entre la arcilla y dos coagulantes

	Entrada	Salida de la primera etapa. Sobrenadante de la arcilla	Salida de la segunda etapa. Sobrenadante del FeCl₃	Salida de la segunda etapa. Sobrenadante del Al₂(SO₄)₃
DQO [mg/L]	2679	1181	1260	1437
Rendimiento global del DQO [%]	-	55,9	52,9	46,4
pH	7/8	7/8	4/5	6



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Se concluye que ninguno de los dos coagulantes logró aumentar el rendimiento global del proceso, no fue posible disminuir la DQO del agua, luego de contactar la misma con la arcilla.

Con los datos obtenidos hasta ahora se puede concluir que los compuestos que son retenidos por la organoarcilla son los mismos que decantan con el agregado del coagulante. Esto se basa en el hecho de que el valor de DQO no descendió de los 1100 mg/L con la combinación de ambas experiencias. Se recomienda que en trabajos futuros se podría analizar el efecto del dosaje y tiempo de contacto, tanto para el agente material como para el agente químico, de modo de poder incrementar el rendimiento de la separación.

3.1.2.2. Contacto arcilla-oxidante

Para este grupo de ensayos (metodología detallada en la sección 2.3.4.1) se trabajó con las corrientes de salida de etapas con diversos agentes materiales. Se tomaron los sobrenadantes de las diferentes arcillas nombradas y se les agregaron oxidantes para analizar la factibilidad de disminuir el valor de DQO. En la Tabla 3-13 se detalla el valor de DQO de la experiencia. La DQO del agua inicial es de 2600 mg/L.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 3-13: Resultado de DQO del contacto arcilla-oxidante

Arcilla utilizada	DQO [mg/L]	Oxidante	Concentración	DQO [mg/L]	Rendimiento del oxidante sobre el DQO [%]
2 EsVORH	1170	K ₂ (SO ₄)	10[gSO ₄ ⁻² /L]	1159	0,9
		H ₂ O ₂	7 [mL/L]	1107	5,4
		NaOCl	24 [mL/L]	>1500	-
2 CaSVORH	1566	K ₂ (SO ₄)	10[gSO ₄ ⁻² /L]	1319	15,8
		H ₂ O ₂	7 [mL/L]	1317	15,9
		NaOCl	24 [mL/L]	>1500	-
2 EsVOR (24 h de contacto)	1056	K ₂ (SO ₄)	10[gSO ₄ ⁻² /L]	976	7,6
		H ₂ O ₂	7 [mL/L]	1018	3,6
		NaOCl	24 [mL/L]	>1500	-
2 EsVOR (1 h de contacto)	1886	H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	5 [mL/L] / 2,6 [mgFe ⁺² /L]	1134	39,9

Se puede observar que el agregado de oxidantes no modificó significativamente la DQO, ya que los rendimientos fueron bajos. En el caso del proceso que utilizó la organoarcilla 2EsVOR con 1 h de contacto y luego el oxidante, se obtuvo el rendimiento más alto (39,9%) de este último. En el resto de los casos, la arcilla retuvo muchos más componentes, lo que sugiere que la arcilla ya logra retener gran parte de los contaminantes y que el resto no logra ser oxidados por los oxidantes débiles utilizados.

Por otro lado, se planteó como hipótesis que la presencia de oxidantes en exceso aportó DQO a la muestra o generó interferencias en el método de medición de la DQO.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

3.1.2.3. Contacto coagulante-oxidante

De acuerdo a las conclusiones antes mencionadas, las arcillas y los coagulantes retuvieron a los mismos compuestos por lo que se decidió continuar con la implementación de coagulante como primera etapa de tratamiento para el agua contaminada, debido a su menor costo económico respecto de las organoarcillas.

A partir de los resultados expuestos se concluyó que los oxidantes empleados previamente no proporcionaron buenos resultados, por lo que se procedió a emplear oxidantes más fuertes, como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con sulfato cúprico (CuSO_4) y el aporte de energía (calor). Esta reacción forma radicales oxidrilos (HO^*), que son moléculas altamente oxidantes, encargadas de oxidar los componentes presentes en el efluente (Figura 3-4).

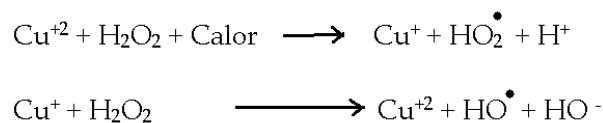


Figura 3-4: Formación de radicales OH^ con cobre como catalizador.*

El cobre actúa como catalizador. La etapa de reducción de Cu^{2+} a Cu^+ es una reacción lenta que necesita el aporte de calor para aumentar su velocidad.

El cobre, a diferencia de otros catalizadores, no precipita a $\text{pH} < 8$, por lo que al pH de la muestra se puede trabajar sin tener que modificar el pH del medio. Una desventaja de utilizar al cobre como catalizador es que es un compuesto más tóxico que el hierro, y existen límites legales sobre la máxima concentración permitida en un efluente. El proceso mencionado, al igual que el método de Fenton, tienen como principal objetivo la formación de radicales hidroxilos (HO^*).

En este trabajo se ensayó una primera etapa en contacto batch con un coagulante como agente químico, y la salida de esta etapa constituyó la alimentación a una segunda etapa utilizando un oxidante como agente químico.

En la experiencia, como primera etapa, se ensayaron diferentes concentraciones de los coagulantes, cloruro férrico y sulfato de aluminio, a concentraciones de 400 mg/L y 1200 mg/L cada uno. A la salida de esta etapa, constituida por su líquido sobrenadante, se le agregó peróxido

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

de hidrógeno a una concentración de 7 mL/L y como catalizador el sulfato cúprico a una concentración de 5 mM. La reacción se llevó a baño maría, controlando la temperatura en 50 °C.

Las soluciones aditivadas con sulfato de aluminio se tornaron amarillas con el agregado del peróxido de hidrógeno, mientras que la aditivada con cloruro férrico a una concentración de 400 mg/L se mantuvo transparente. La solución aditivada con 1200 mg/L de cloruro férrico se descartó, ya que los coágulos no decantaron, fenómeno que se puede atribuir al pH de la solución que resultó entre 2 y 3 y a estos valores el Fe^{3+} no precipita. Para que la precipitación ocurra el pH debe ser mayor a 5 (Núñez y Vergara 2015).

Los resultados de DQO y pH se detallan en la Tabla 3-14, el valor inicial de la DQO de la muestra es de 2200 mg/L y el pH es de 7-8.

Tabla 3-14: Resultados de DQO

Coagulante	DQO de la sobrenadante [mg/L]	DQO después de la oxidación con H_2O_2 y CuSO_4 [mg/L]	Rendimiento del oxidante sobre la DQO [%]	pH
FeCl_3 [400 mg/L]	1206	1206	-	4-5
FeCl_3 [1200 mg/L]	-	-	-	2-3
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [400 mg/L]	1211	1070	11,6	6
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [1200 mg/L]	1047	>1500	-	4-5
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [1200 mg/L] + Poliacrilamida	1124	1067	11,9	4-5

Con los datos obtenidos en la Tabla 3-14 se pudo concluir que:

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

1) El agregado de cloruro férrico disminuyó considerablemente en el pH del medio, a la mayor concentración de este coagulante el pH disminuyó de 7-8 a 2-3, lo que causó que el ion Fe^{3+} no precipitara.

2) El sulfato de aluminio en menor concentración o en mayor concentración con el agregado de poliacrilamida, y el posterior tratamiento con oxidante mostró una disminución de la DQO.

3) El agregado de poliacrilamida como floculante favorece el proceso, ya que sin dicho agregado la DQO aumentó en lugar de disminuir. Esto permitió establecer que el agregado en exceso del coagulante causa una interferencia con el método de medición de la DQO.

4) Existe una concentración óptima de coagulante en la cual se obtuvo un mínimo en el valor de la DQO, ya que a mayor concentración también aumentó la DQO. Por esta razón se decidió continuar trabajando con el sulfato de aluminio como coagulante a una concentración de 400 mg/L.

Debido a que el exceso de peróxido de hidrógeno interfiere en la medición de DQO, se realizaron ensayos agregando diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno al sobrenadante de una primera etapa, que fue tratada con sulfato de aluminio a 400 mg/L, para medir la variación del valor de DQO. Esto se ve representado en la Figura 3-5.

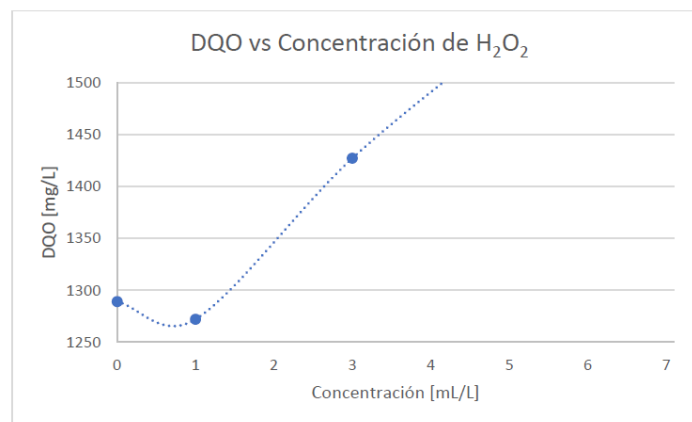


Figura 3-5: DQO vs concentración de H_2O_2

El método espectrofotométrico utilizado para la medición de DQO tiene como rango máximo una concentración de 1500 mg/L, por tal motivo las muestras de 5 mL/L y 7 mL/L no



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

podieron ser medidas, ya que dieron por encima de dicho valor, excediendo el rango de medición. Se observó que para una concentración de 1 mL/L de peróxido de hidrógeno, se obtuvo el menor valor de DQO de todas las mediciones realizadas (DQO=1272 mg/L).

Ante los resultados obtenidos, se midió DQO de una muestra de agua de red a la que se le agregó peróxido de hidrógeno a una concentración de 7 ml/L para medir la interferencia, tal como, si todo este componente estuviera en exceso. El valor de DQO que se obtuvo fue de 868 mg/L, indicando claramente un aporte de DQO al sistema.

Entonces, se puede concluir que existe un valor óptimo de concentración de peróxido de hidrógeno para el cuál la DQO será menor, y para valores en exceso el componente aportó DQO a la muestra, como se observa en la Figura 3-5.

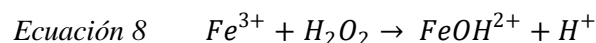
3.1.2.4. Contacto con oxidantes fuertes

Si bien en la sección anterior (3.1.2.3) se trató a la muestra con el compuesto CuSO_4 , cuyo oxidante es el radical OH^* , en esta sección se buscó aplicar compuestos aún más eficientes para la formación de dichos radicales, tales como Fenton, Permanganato de Potasio concentrado y Foto-Fenton.

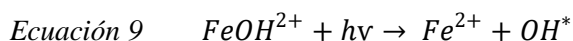
La reacción de Fenton utiliza dos componentes, un catalizador y un oxidante, que comúnmente son el Fe^{2+} y el peróxido de hidrógeno, respectivamente. A pH inferiores a 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe^{3+} se mantiene en solución y descompone al peróxido de hidrógeno, como se representa en las ecuaciones 1 a 6 (Núñez y Vergara 2015) de la sección 2.3.5.

En exceso de peróxido de hidrógeno, la concentración de Fe^{2+} es pequeña con relación a la de Fe^{3+} ya que la reacción (

Ecuación 2) es más lenta que la (Ecuación 4). Se puede observar que se forman dos radicales, el HO^* y el HO_2^* , ambos reaccionan con la materia orgánica, pero el primero es mucho más reactivo. El empleo de radiación UV-Vis incrementa el poder de oxidación principalmente por la foto-reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Ecuación 8 y Ecuación 9), la cual produce más radicales hidroxilos y de esta forma el ciclo de reacción es más eficiente.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES



En estos ensayos, se analizó la respuesta del efluente al tratarlo con dos oxidantes: permanganato de potasio (KMnO_4) concentrado y el proceso Fenton (1 mM de Fe^{2+} y 1 mL/L de H_2O_2). En ambos procesos se obtuvo precipitado, se retiró el sobrenadante y se le midió el DQO. Para ambos métodos se utilizó el sobrenadante de una muestra previamente tratada con sulfato de aluminio a una concentración de 400 mg/L. El valor inicial de DQO era 1800 mg/L. En la Tabla 3-15 se detallan los resultados obtenidos de DQO.

Tabla 3-15: Resultados de DQO del contacto coagulante-oxidante

Coagulante	DQO del sobrenadante [mg/L]	Oxidante	DQO del sobrenadante [mg/L]	Rendimiento del oxidante sobre el DQO [%]
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [400 mg/L]	1289	KMnO_4	995	22,8
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [400 mg/L]	1289	Fenton	1002	22,3

Se observa que al igual que con la combinación de organoarcillas y oxidantes débiles, la variación de DQO debido al proceso oxidativo es poco significativa. Esto sugirió que los compuestos presentes en el sobrenadante son difícilmente oxidables y no sedimentan con la presencia del coagulante, ya que, al aumentar la concentración de éste, la DQO no disminuyó apreciablemente.

En la Figura 3-6 y Figura 3-7 se presentan los resultados obtenidos de los rendimientos para los distintos procesos oxidativos, incluyendo el de la sección anterior, para 1 mL/L de peróxido de hidrógeno, con un rendimiento de etapa de un 1,3 % (DQO del sobrenadante de la arcilla = 1289 mg/L), y global de 29,3 % (DQO inicial = 1800 mg/L).

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

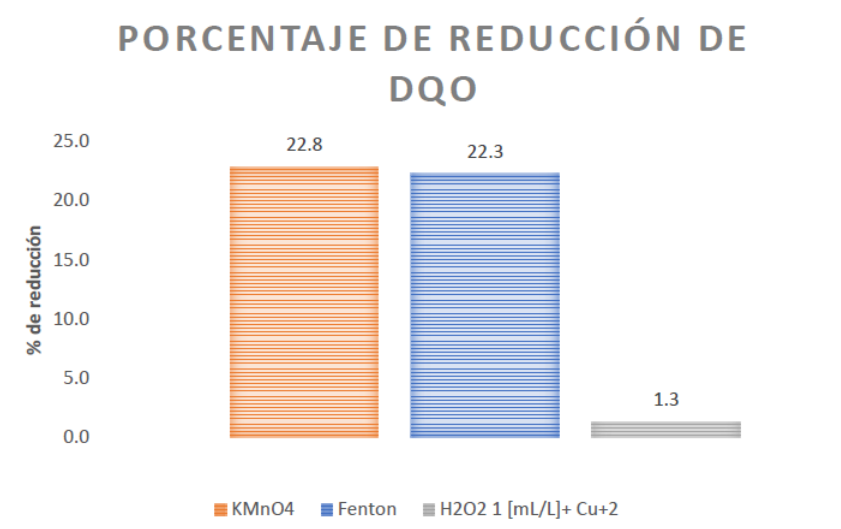


Figura 3-6: Porcentaje de reducción de la segunda etapa debido al proceso oxidativo después de la primera etapa de coagulación

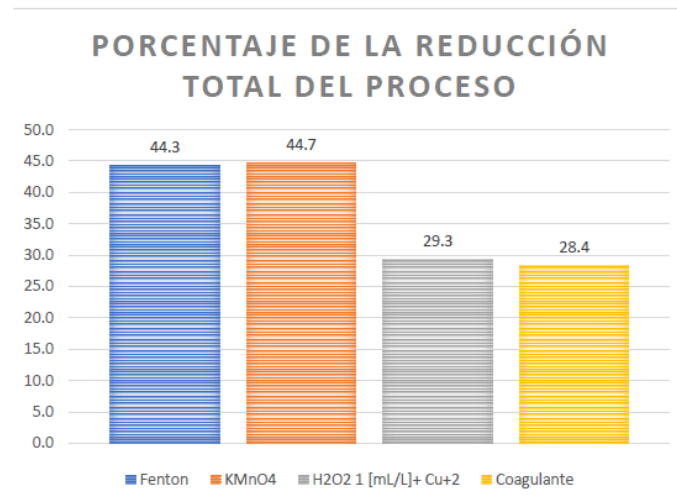


Figura 3-7: Porcentaje de reducción global debido al tren de procesos, coagulación-oxidación.

En la Figura 3-7 se muestra el porcentaje de reducción global del tren de procesos cuya primera etapa consistió en sulfato de aluminio a una concentración de 400 mg/L y la segunda etapa utilizando diferentes oxidantes. Se pudo observar que al utilizar cobre como catalizador para el peróxido de hidrógeno en lugar del hierro se obtuvo un rendimiento mucho menor.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

El manganeso es un contaminante que evita el uso de permanganato de potasio en la industria, por lo que, el método de Fenton sería el más indicado para disminuir la DQO. Se podría realizar un estudio detallado para tener condiciones controladas de dicho método, obtener mejor rendimiento y de esa forma llegar a las condiciones de vertido ($DQO < 250 \text{ mg/L}$).

3.1.2.5. Agente material-agente energético

Debido a que el agregado de compuestos químicos demostró poder disminuir el valor de DQO, pero no se logró llegar a valores deseados, se realizó un proceso con agente energético (calor), para analizar la posibilidad de evaporar compuestos de hidrocarburos livianos presentes en la muestra que fuesen difíciles de adsorber y flocular. Para el mismo se tomaron como muestras el agua de entrada y el sobrenadante de la organoarcilla EsVAq (Fluka). A estas muestras se las mantuvo a temperatura controlada de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ en baño maría durante 1 h en un equipo Velp con sonda controladora de temperatura.

Para el tratamiento de una única etapa con agente energético, el valor de DQO inicial del agua de entrada fue de 3900 mg/L y el final 1700 mg/L , resultando una reducción del $56,4 \%$.

Para el caso de las dos etapas, la primera con agente material la organoarcilla EsVAq y la salida de esta etapa con agente energético, la DQO a la salida de la primera etapa resultó de 1389 mg/L y la DQO final resultó de 1307 mg/L , indicando un rendimiento de la segunda etapa del $5,9 \%$ y global de $66,5 \%$.

Los dos procesos redujeron en forma pronunciada la DQO, pero no se alcanzó el valor de vertido menor a 250 mg/L . Se observó, por lo valores obtenidos, que el mayor rendimiento global fue el del tren de proceso organoarcilla y agente energético, pero esto se debió a un gran parte a la organoarcilla más que al agente energético. Por este motivo se concluyó que los componentes que pudieron haberse evaporado son igualmente retenidos por la arcilla, por lo que el agregado de calor sería innecesario frente a la implementación de organoarcillas o coagulantes que son mucho más económicos.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

3.1.3. Proceso de Foto-Fenton

El proceso se llevó a cabo agregando 0,5 mL de H₂O₂ cada media hora durante 5 h, al cabo de este tiempo se retiró muestra para realizar la medición de DQO (Tabla 3-16).

Tabla 3-16: Resultados de DQO y rendimiento del proceso de Foto-Fenton.

Muestra	DQO [mg/L]	Rendimiento del proceso sobre la DQO [%]
Alimentación filtrada	2800	-
Proceso de Foto-Fenton	151	94,6

A partir de los resultados puede observarse que aplicando el proceso de foto-Fenton se logró obtener el valor deseado, menor a 250 mg/L de DQO, con un rendimiento del 84,6%. Se observó que los compuestos presentes en el efluente son muy difíciles de oxidar y requirieron de un oxidante fuerte para poder disminuir la DQO. También, puede notarse que no se requirió de un tratamiento previo, tales como contacto con arcilla o coagulante, únicamente un filtrado para lograr disminuir la DQO al valor deseado.

3.1.4. Tratamiento con membranas

De acuerdo a los tratamientos descriptos anteriormente, en este proceso se decidió explotar la diferencia de tamaño de moléculas contaminantes a partir de la ultrafiltración con membrana, tal como se explicó en la sección 2.3.5. Los resultados obtenidos, a partir del pasaje del agua a través del sistema descripto, se detallan en la Tabla 3-17.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 3-17: Características de filtración con membrana.

Muestra	Característica	Tiempo de filtrado [min]	Volumen filtrado [mL]	Caudal filtrado [mL/min]
M1	Membrana de PSF	-	-	-
M2	Membrana de PVDF con partículas de gamma alúmina.	195	80	0,41
M3	Membrana de PVDF con partículas de esmectita al 3,5 %.	300	30	0,01

A partir de los resultados de la Tabla 3-17, puede observarse que para el caso de la filtración realizada con la membrana de polisulfona no pudo tomarse datos de caudal y tiempo de filtrado. Esto se debe a que la muestra de Mata Negra a tratar, una vez colocada en el equipo se fugaba por los laterales en lugar de pasar a través de la membrana.

Este fenómeno podría atribuirse, por un lado, a la síntesis de la membrana ya que esta no resultó con una superficie homogénea y del espesor esperado. Al momento de realizar el volcado de la solución polimérica sobre la placa de vidrio, la misma no pudo distribuirse equitativamente. Por otro lado, también pudo deberse al equipo de filtrado, ya que se intentó, reiteradas veces, posicionar correctamente la pinza que une los recipientes a ambos lados de la membrana.

En la Tabla 3-18, pueden leerse los valores obtenidos de DQO de las muestras luego de aplicarse el proceso de filtración.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 3-18: Resultados de DQO para proceso de filtración con membrana.

Muestra	DQO [mg/L]	Reducción de DQO [%]
Alimentación 1	2800	-
Alimentación 2	1100	-
Alimentación 2 +M1	545	50,5
Alimentación 2 +M2	458	58,4
Alimentación 1 +M3	1032	63,1

A partir de los resultados, se puede observar que con la membrana de PVDF con partículas de esmectita modificada, se obtuvo el mayor porcentaje de reducción del valor de DQO.

Puede observarse que para las membranas M1 y M2 no se observan diferencias significativas en los porcentajes de reducción de DQO, a pesar de ser membranas de distinto polímero. Para las membranas M2 y M3, tampoco se observa una gran diferencia entre sus porcentajes de reducción de DQO, a pesar de presentar distintas propiedades que le otorgan las partículas con las que han sido mejorados, tal como se explicó en la sección 2.3.6.2.

3.2. Modificación de arenas

Las arenas fueron modificadas para luego hacer uso de ellas en el tratamiento de agua, es por ello, que es necesario comprobar las propiedades de la misma, luego de su modificación por el método de *grafting*, a partir de pruebas.

3.2.1. Potencial Z

Se midió la carga de las arenas antes de realizar el proceso *grafting*, para verificar que la carga sea negativa. Este resultado nos indicaría que los grupos oxidrilos del sólido se encuentran libres aportando carga negativa, propiedad que permite postular la factibilidad de una silanización. Las arenas disponibles se molieron y dispersaron por ultrasonido en agua destilada a pH libre (pH = 6). Los resultados se indican en la Tabla 3-19 siguiente.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 3-19: Potencial Z de arenas a pH libre

Valor de potencial Z (ζ)	Arena 16-30	Arena 20-40
Original	-27,1 mV	-28 mV
Modificada	-28,1 mV	-16,7 mV

El potencial Z de las arenas originales es negativo y puede estar asociado a la presencia de grupos silanoles (Si-OH) de la superficie de la sílice, presente en la composición de la arena.

Por otro lado, el potencial Z de la arena 20-40 modificada con Silquest 1100, sigue siendo negativa y con menor valor absoluto, $\zeta = -16,7$ mV. Con este resultado, podemos concluir que los oxidrilos del sólido, antes libres, ahora se encuentran formando enlace con una molécula de silano perteneciente al reactivo Silquest 1100.

Otro modo de verificar la efectividad de la reacción es analizando el potencial Z al variar el pH, el cual se acondiciona con la adición de ácidos y bases al agua destilada. Para el caso de la arena 20/40 modificada con el reactivo Silquest 1100, éste último cuenta con grupos aminos, los cuales a pH por debajo de su pKa se encuentran protonados, otorgándole carga positiva a la arena y esto se vería reflejado en el potencial Z. El pH correspondiente al punto isoeléctrico para el grupo amino es entre 6 y 7, es así que se disminuyó el pH del medio por debajo de ese valor. Al realizar la medición de la arena modificada a pH=3,46 el potencial resultó de $\zeta = 15,2$ mV. Para asegurar que el cambio en el valor de potencial se debe al grupo amino y no al pH, se midió la arena original a pH = 3,46 dando un valor de $\zeta = -11,1$ mV. De esta forma se aseguró que la reacción para modificar a la arena original 20-40 fue efectiva.

En el caso de la arena 16-30 modificada con Silquest 172 E, el valor del potencial Z permanece negativo y con un leve incremento en el valor absoluto con referencia a la arena original ($\zeta = -28,1$ mV), por lo que este método de caracterización no brinda información relevante. Mediante otros métodos, que se mencionaran más adelante, se confirmó que la reacción ocurrió efectivamente. Esto permitió concluir que la variación en el potencial Z podría deberse a grupos oxidrilos provenientes de la red silánica que está unida al sólido y no al sólido en sí mismo.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

3.2.2. Ángulo de contacto

Para poder medir el ángulo de contacto se colocó una gota de agua sobre la arena y se capturaron diferentes imágenes, para luego hacer uso del software libre MBRULER y medir dicho ángulo. De esta forma se analiza el cambio de afinidad por el agua.

La arena origina 16-30 presenta un ángulo $\varphi \approx 0^\circ$, es decir, no fue posible medirlo debido a la gran afinidad por el agua y a la elevada porosidad, otorgándole la naturaleza hidrofílica. Luego de ser modificada, el ángulo de contacto aumento bruscamente a $\varphi \approx 140^\circ$, indicando que la superficie adquiere características hidrofóbicas confirmando el éxito de la silanización En la *Figura 3-8*, se muestra el comportamiento del agua sobre la arena modificada.



Figura 3-8: Gota de agua sobre los granos de una arena 16-30 modificada con Silquest 172 E.

Tanto la arena original 20-40 como la modificada con Silquest 1100 resultaron hidrofílicas y no fue posible la medición del ángulo de contacto con el método propuesto, por lo que se asumió $\varphi \approx 0^\circ$.

3.2.3. Infrarrojo (FTIR)

Para realizar el ensayo FTIR a las arenas, éstas se molieron y luego se le aplicó la técnica del disco de KBr. Los espectros reportados son el promedio de 32 scans, con resolución de 4 cm^{-1} y empleando una ventana espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Se procedió a la medición de los espectros de las arenas originales y las modificadas. Luego, se compararon para identificar diferencias espectrales, que se asociaron a la presencia de los componentes anclados.

Los espectros de FTIR se muestran en las Figura 3-9 y Figura 3-10, que corresponden a la arena 16-30 original modificada con Silquest 172 E y a la arena 20-40 original modificada con Silquest 1100 respectivamente.

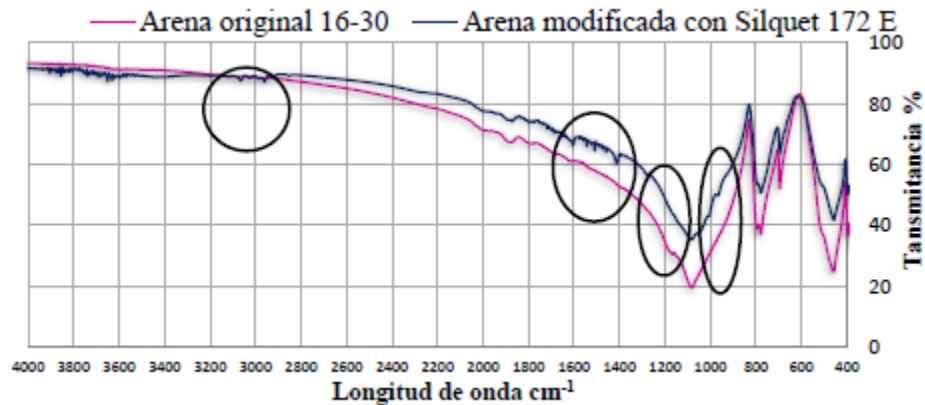


Figura 3-9: Espectro de la arena natural 16-30 sin modificar y modificada con Silquest 172 E.

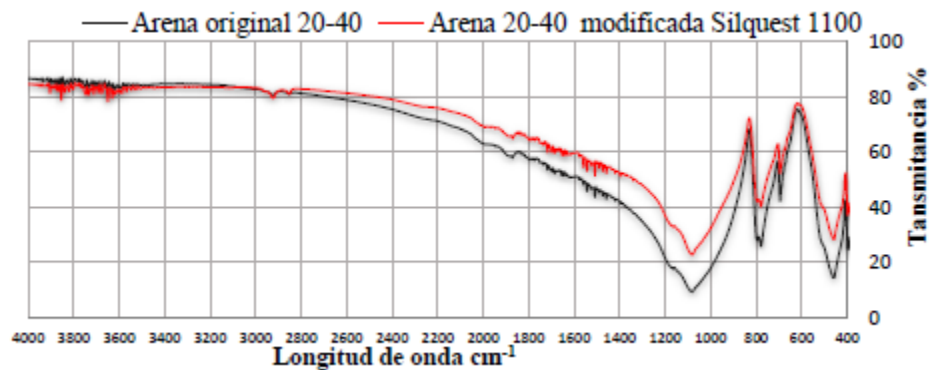


Figura 3-10: Espectro de la arena natural 20-40 sin modificar y modificada con Silquest 1100.

De la Figura 3-9 se pudo concluir que la silanización con Silquest 172 E fue exitosa, ya que se observaron diferencias espectrales con el material de origen. En las dos muestras se observó la banda ancha centrada en 1080 cm⁻¹ la cual se asigna al modo de tensión asimétrica del grupo Si-O-Si y las vibraciones en 798 cm⁻¹ atribuido a Si-O-Si. Estos resultados en el material de origen confirmaron que el material 16-30 es una arena compuesta por la resultante de sílice con oxígeno.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

La presencia de materia orgánica en la estructura del material se muestra con las vibraciones en 1260 cm^{-1} atribuido al modo de flexión de Si-C, en la banda $2912 - 2847$ y $1412 - 1277\text{ cm}^{-1}$ atribuidos a C-H, y en 1064 cm^{-1} y en 3032 cm^{-1} correspondientes a bandas características de un doble enlace carbono-carbono (-C=C-), el cual pertenece al grupo vinilo que se logró injertar al sólido.

Por otra parte, la Figura 3-10 no muestra las diferencias espectrales esperadas de las muestras luego de la silanización con Silquest 1100. Se observó que la arena original 20-40 presenta vibraciones en la banda de $2912\text{-}2847\text{ cm}^{-1}$ y 1419 cm^{-1} atribuidos a C-H, indicando que existe materia orgánica en la muestra. Este ensayo se realizó por triplicado encontrando los mismos resultados. Por tal razón, fue consultado el proveedor de la muestra, quien solicitó fotos de las distintas arenas para analizar su origen. Las muestras 16-30 y 20-40 fueron analizadas y fotografiadas con una lupa geológica Nikon SMZ 745T- Magnificación 50X, Figura 3-11 y Figura 3-12 respectivamente.

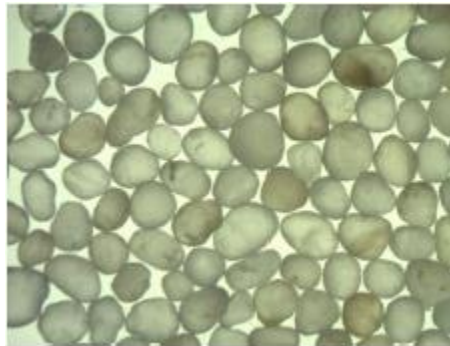


Figura 3-11: Fotografía de arena 16-30 con lupa geológica.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

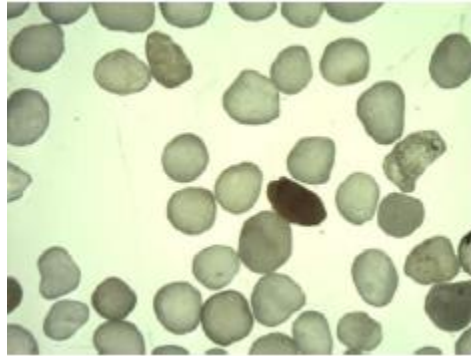


Figura 3-12: Fotografía de arena 20-40 con lupa geológica

El proveedor indicó que ambas arenas Unimin son de origen natural, ya que son transparentes en la observación por lupa. Dichas arenas son, además, de excelente calidad, lo que queda reflejado por sus bordes redondeados y su pequeña distribución de tamaño.

En la arena 20-40 puede notarse la aparición de un grano oscuro, no resultando traslucido como el resto de los granos. Este resultado no era el esperado por lo que el proveedor solicitó una fotografía en su envase contenedor (Figura 3-13).



Figura 3-13: Fotografía de arena 20-40 en su contenedor.

A partir de esta imagen, el proveedor informó que la arena Unimin 20-40 había sido sometida a un proceso de tamizado en laboratorios propios luego de su recepción. Durante este proceso, la arena 20-40 original fue contaminada con una arena resinada y por otra sintética, y las



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

vibraciones encontradas en el espectro FTIR corresponden a estas contribuciones. Los granos de color amarillo corresponden a una arena resinada, mientras que los negros a bauxita, ambos materiales son sintéticos.

3.2.4. Contacto con arena

Este proceso fue planteado como última etapa de separación para el efluente en cuestión. Luego de la modificación de las arenas y su posterior análisis, se tomó la decisión de usar la arena 16-30 ya que la arena 20-40 se encontraba contaminada.

Se montó la columna descrita y se varió el caudal de circulación través de la misma, midiendo la DQO. Los resultados se ven reflejados en la Tabla 3-20.

Tabla 3-20: Resultados de contacto con arena.

Muestra	DQO [mg/L]
C ₀ de la columna	1201
Efluente de la columna	1171

Se midió la DQO del efluente de la columna correspondiente al mínimo caudal ensayado y debido a su elevado valor, no se monitoreó para el resto de los caudales ya que al disminuir el tiempo de contacto la DQO en el efluente será más elevado.

Los resultados indican que el tiempo de contacto entre la solución a tratar y el lecho de adsorción resulta muy bajo para este proceso semicontinuo, por lo que se propone incrementar la longitud del lecho para los próximos ensayos.

3.3. Análisis de datos

En paralelo a los distintos ensayos que se realizaron para disminuir la DQO de la muestra, también se realizaron distintos estudios a los procesos aplicados, para obtener mayor información sobre los mismos y así poder tomar decisiones sobre qué procesos y compuestos químicos son los más adecuados para la disminución de la DQO.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

3.3.1. Potencial Z

Tal como se mencionó en la sección 2.3.1.1, el potencial Z indica la carga de las partículas en suspensión de una muestra y además da un indicio de que tipo de procesos es conveniente aplicar para extraerlas. La muestra de Mata Negra presentó un potencial Z de $\zeta = -24,1$ mV, es decir, que existen compuestos que presentan carga negativa.

Por este motivo, se propuso implementar la organoarcilla 2EsSaAq, que posee un grupo amino. Tal como se explicó 3.1.1, la muestra debe llevarse a pH ácido para que el grupo amino esté protonado. Si se disminuye el pH, una parte de los protones podrían neutralizar las cargas negativas en lugar de proporcionarle una carga positiva al grupo amino. Para poder corroborar esta suposición se llevó la muestra a pH 2-3 y se realizó nuevamente la medición del potencial Z, obteniendo un valor de $\zeta = -5,89$ mV. Este resultado, confirma que aquellos compuestos que a pH neutro poseen carga negativa a pH ácidos son neutralizados. Por esta razón, el grupo amino no retendrá dichos compuestos, y no existirá el principio de separación producido por atracción electrostática como fue planteado como hipótesis.

Ya que las muestras poseen cargas negativas, se decidió utilizar tratamiento con coagulantes positivos tales como el Fe^{3+} y Al^{3+} . También se realizó el seguimiento de estos midiendo potencial Z, ya que, si se detecta valores negativos en la muestra indicaría una baja concentración de coagulante. Por lo contrario, si se detectan valores positivos en la solución, estaría evidenciando un exceso de iones positivos, es decir, que la carga neta del coágulo es positiva. En cambio, si el valor se encontrara próximo a cero, estaría en su punto isoeléctrico, resultando el punto óptimo dónde la sedimentación ocurre a mayor velocidad.

En la Tabla 3-21 y Figura 3-14 se muestran los potenciales de los coágulos a diferentes concentraciones, para una mejor visualización del análisis.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Tabla 3-21: Valores de potencial Z de coagulantes a diferentes concentraciones.

Coagulante	pH	Potencial Z [mV]
FeCl ₃ (10 mg/L)	5-6	-22,6
FeCl ₃ (400 mg/L)	4-5	3,6
FeCl ₃ (1200 mg/L)	2-3	14,6
Al ₂ (SO ₄) ₃ (400 mg/L)	6	-9,42
Al ₂ (SO ₄) ₃ (1200 mg/L)	4-5	3,15

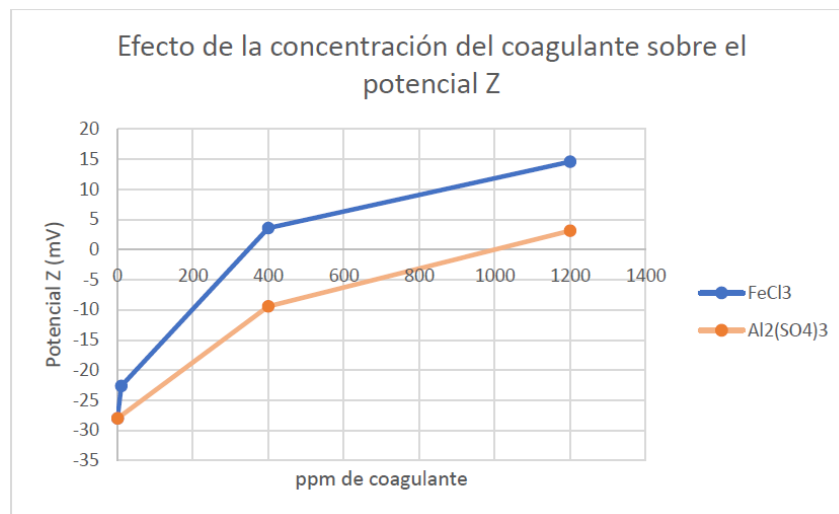


Figura 3-14: Efecto de la concentración del coagulante sobre el potencial Z.

Observando la Figura 3-14, se puede concluir que cuanto mayor es la concentración del coagulante, más positivos son los valores de potencial Z.

Debido a que la función del coagulante es neutralizar las cargas de los coloides, la Figura 3-14 visibiliza que el potencial Z del coágulo resultó ser similar (ζ del orden de 3mV), para las concentraciones de 400 mg/L de FeCl₃ y 1200 mg/L de Al₂(SO₄)₃. Por otro lado, la medición de DQO con estas dos concentraciones resultaron muy distintas, como se observa en la Tabla 3-11. En el caso de la muestra con Al₂(SO₄)₃ el valor resultó muy elevado, indicando un posible aporte de DQO.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Además, podría considerarse disminuir aún más la concentración de FeCl_3 , por debajo de 400 mg/L, y continuar actuando como coagulante.

Ya que para una concentración de 1200 mg/L ambos coagulantes son positivos, se decidió tomar una fracción de la solución antes de que comience a decantar, para agregar poliacrilamida (FLOPAAM 3630s), la cual posee sitios negativos que la hace un buen floculante de los coágulos. Con este agregado, los coágulos positivos deberían ser atraídos por los sitios negativos el polímero y aumentarían la velocidad de sedimentación.

Luego de agregar el polímero se midió nuevamente el potencial Z para conocer la carga neta de la suspensión.

Tabla 3-22: Valores de potencial Z en mV del coagulante con y sin polímero.

Coagulante	Sin polímero	Con polímero
FeCl_3	14,6	17,3
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3,15	2,87

De acuerdo a los resultados de la Tabla 3-22, se pudo concluir que la concentración del polímero es muy baja, o que el pH al que se encuentra la solución afecta la carga del polímero, impidiendo que cumpla su función como floculante, ya que no se apreciaron cambios en la sedimentación con su agregado.

3.3.2. Tiempo de sedimentación

En este caso se aplicó la técnica de turbidimetría, midiéndose los tiempos de sedimentación para las muestras del efluente tratado, y así poder determinar el tiempo de sedimentación de la organoarcilla y de los coagulantes.

Para la organoarcilla EsVAq (Fluka), puede apreciarse la curva de sedimentación en la Figura 3-15. En la misma se puede observar que a tiempos mayores a 15 min la sedimentación de arcilla modificada no varía, entonces fue correcto tomar un tiempo de sedimentación de 30 min, ya que no se obtiene mayor sedimentación a partir del valor resaltado.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

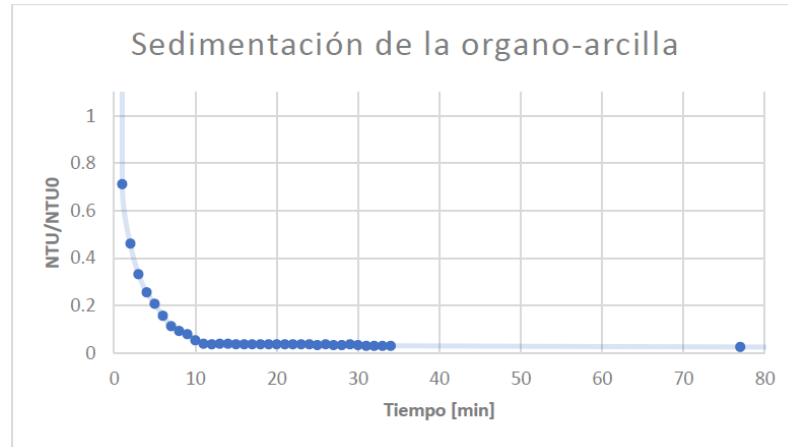


Figura 3-15: Curva de sedimentación para la organoarcilla EsVAq.

Para determinar el tiempo de sedimentación de los coagulantes, se tomaron muestras y se les agregó cloruro férrico y sulfato de aluminio en una concentración de 400 mg/L para poder definir la curva de sedimentación. Para el caso del cloruro férrico, el cual presentó un valor de potencial Z positivo, se agregó polímero a dos tiempos distintos, al inicio y luego de transcurrida una hora de sedimentación. El objetivo de agregar el polímero de esta manera es poder estudiar si el mismo presenta algún tipo de interferencia en la formación del coágulo. En la Figura 3-16, pueden observarse las curvas superpuestas para un mejor análisis.

De acuerdo a las curvas presentadas, queda en evidencia que el proceso de sedimentación para el sulfato de aluminio es más eficiente y, además, requirió un tiempo de 60 min para sedimentar la mayor cantidad de coágulos. Luego de este tiempo la velocidad de sedimentación comenzó a disminuir abruptamente. De esta manera se llegó a la conclusión que un tiempo de sedimentación de 1 h es suficiente para lograr la sedimentación de la mayor parte de los coágulos. Por último, puedo determinarse que el coagulante de mejor elección es el sulfato de aluminio en lugar del cloruro férrico, ya que su velocidad de sedimentación inicial es mayor. En cuanto a la reducción de DQO, ambos presentan valores similares.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

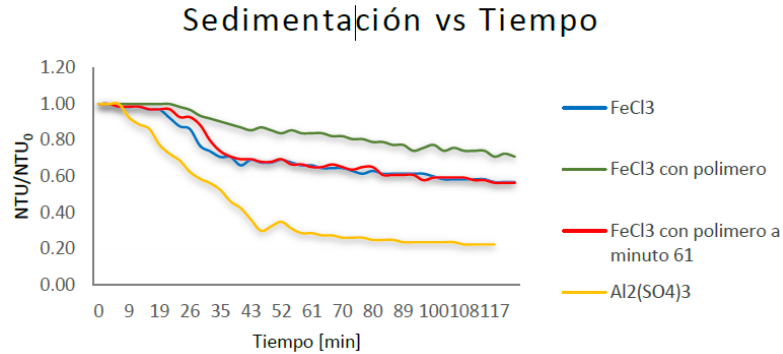


Figura 3-16: Curvas de sedimentación de los distintos coagulantes.

Por otro lado, agregar el polímero al inicio del proceso no generó resultados favorables, ya que, pudo observarse que interviene en la formación del coágulo, esto podría deberse a un posible incremento en la viscosidad de la muestra, resultando en una disminución de la velocidad de sedimentación. También, puede concluirse que, agregar el polímero luego de que se formaran los coágulos, no generó algún cambio significativo en la velocidad de sedimentación. En consecuencia, el agregado de poliacrilamida no resultó eficiente en cuanto al proceso de sedimentación, al menos a la concentración trabajada.

3.3.3. Distribución de tamaño de los coágulos

En este caso se decidió analizar la sedimentación de los coágulos de cloruro de hierro, ya que estos presentaron la velocidad menor de sedimentación con respecto a los coágulos de sulfato de aluminio. Para poder medir la distribución de tamaños de los coágulos se utilizó el equipo DLS.

La prueba se realizó para una misma muestra, tomando los valores de tiempo durante 2 h, tiempo en que la muestra permaneció dentro del equipo, para analizar la cinética de la formación del coágulo. Para esta experiencia se observó la formación de un coágulo en una primera etapa, esto quedó en evidencia ya que la intensidad de luz reveló la existencia de dichos coágulos de una gran distribución de tamaño, permaneciendo en el rango de 38 a 6440 nm (Figura 3-17). Esto resultó en una medición totalmente polidispersa, ya que la gran dispersión en la distribución indicó que el sistema estaba desordenado.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

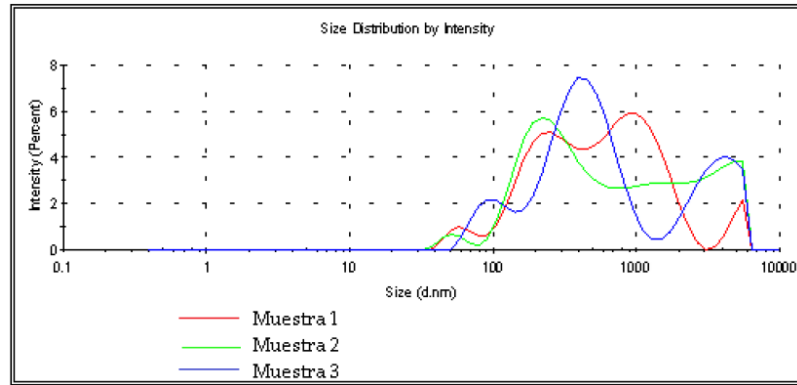


Figura 3-17: Distribución de tamaño, primera etapa.

En una segunda etapa, pudo observarse la tendencia, del sistema, a ordenarse, identificándose una distribución bimodal, lo que generó que los coágulos dispersaran la luz de tamaños centrados en 142 nm y 825 nm (Figura 3-18).

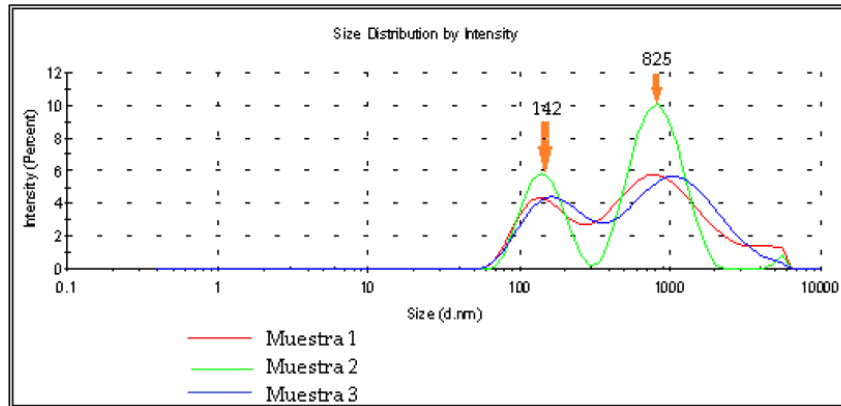


Figura 3-18: Distribución de tamaño, segunda etapa.

Los coágulos que se observan en 825 nm son aquellos que sedimentaron, además, la cinética de coagulación se repite, sin embargo, los tamaños finales alcanzados van disminuyendo, resultando la curva de sedimentación.

Se puede concluir que la velocidad de sedimentación resulte baja debido al pequeño tamaño de los coágulos.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

3.3.4. Absorción UV-Vis

Otro parámetro de gran interés para poder caracterizar la muestra y, además, analizar los distintos tratamientos aplicados, es la absorbancia. Si se pueden conocer las longitudes de onda a las que absorbe el efluente, esto puede dar una idea de los tipos de compuestos presentes.

La turbidez de la muestra inicial interfiere en la absorción, es por esto que, para poder medir absorbancia, previamente se realizó un tratamiento con coagulante, al sobrenadante de este contacto se le midió absorbancia. La curva de absorción puede observarse en la Figura 3-19, en un rango de 200 nm a 500 nm.



Figura 3-19: Espectro de absorción del sobrenadante de la muestra con coagulante.

Puede notarse que, para una longitud de onda de 268 nm, hay un pico, el cual indicó que los compuestos presentes en el sobrenadante absorben a esa longitud de onda. Como límite inferior se definió 200 nm, ya que es el mínimo de medición del equipo. Como límite superior se mantuvo un valor de 500 nm, ya que la muestra obtenida fue transparente, y no absorbe a longitudes mayores a esta.

A una longitud de onda de 268 nm absorben los compuestos aromáticos. Estos presentan dos bandas características, las del grupo E (etífica) y las del grupo B (bencenoide), los cuales se

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

ven modificados por la presencia de dobles enlaces conjugados y la presencia de elementos con pares de electrones sin compartir. Para el grupo B, las bandas rondan entre los 250 y 290 nm aproximadamente. Con estos resultados, puede concluirse que los compuestos que quedan presentes en la muestra, tal vez podrían de este tipo. Por ejemplo, la longitud de onda del fenol es de 270 nm, podría sugerirse que en la solución haya polifenoles.

Para el caso del peróxido de hidrógeno, haciendo uso únicamente de este reactivo como agente oxidante, al irradiarlo con luz UV, se generan los radicales OH^* , quienes realizan la oxidación. En la Figura 3-20 se puede observar que, su espectro de absorción coincide con el de la muestra, es por esto que, al irradiar con UV parte será absorbida por la muestra y no por el peróxido lo cual disminuiría la eficiencia del proceso.

Por el motivo comentado anteriormente, el agregado del ion Fe^{3+} soluciona el problema, ya que absorbe a longitudes de onda mayores, tal como se puede constatar en la Figura 3-21. El inconveniente que se presenta es que se debe trabajar a pH ácidos, inferiores a 4, para evitar la precipitación del Fe^{3+} .



Figura 3-20: Espectro de absorción de agua destilada y peróxido de hidrógeno a 1ml/L.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

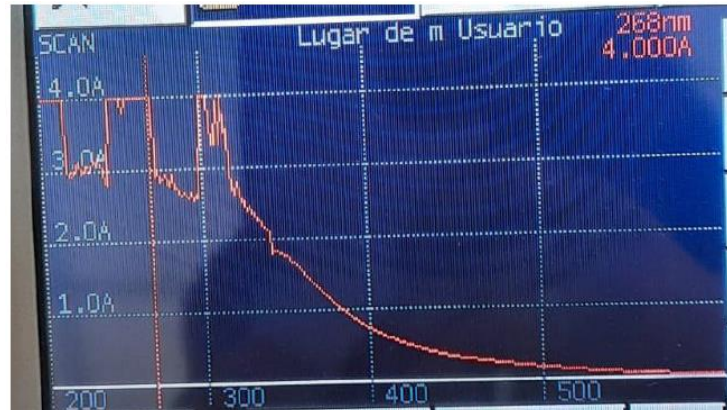


Figura 3-21: Espectro de absorción del agua destilada, peróxido de hidrógeno 1 mL/L y Sulfato férrico.

Además, en la Figura 3-21, se observa que el ion Fe^{3+} comenzó a absorber a 500 nm aproximadamente, es por esto que al irradiarlo con UV-Vis, absorbería gran parte de energía sin afectar en gran medida a la eficiencia de la reacción.

Luego de realizar el proceso de Fenton a la muestra, se llevó la misma a un pH de 7 para permitir la precipitación del Fe^{3+} y así poder separarlo de la solución. De esta manera se volvió a medir absorbancia, el espectro resultante se observa en la Figura 3-22.



Figura 3-22: Espectro de absorbancia de la muestra tratada con Fenton, a pH 7.

Como puede notarse en la Figura 3-22, hay una banda en 267 nm, lo cual indicó que aún se encontraban presentes compuestos que estaban inicialmente. Por otro lado, se observó un aumento en la absorbancia, desde 0,624 a 1,516 A, lo cual indica que podrían haber compuestos

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

remanentes del proceso de Fenton, los cuáles podrían producir un aumento de DQO. Por este motivo podría ser que no se hayan obtenido valores bajos de DQO, ya que se produjo una disminución de cantidad de contaminantes, pero se agregaron otros junto con el proceso oxidativo.

También, se realizaron ensayos de absorbancia para determinar la efectividad del peróxido de hidrógeno, con sulfato cúprico y calor. Se tomaron tres muestras con diferentes concentraciones de H_2O_2 : 0,5 mL/L, 0,3 mL/L y 0,1 mL/L. Los espectros de absorción se encuentran representados en las Figura 3-23, Figura 3-24, Figura 3-25.



Figura 3-23: Espectro de absorción de la muestra con 0,5 mL/L de H_2O_2 y sulfato cúprico.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES



Figura 3-24: Espectro de absorción de la muestra con 0,3 mL/L de H_2O_2 y sulfato cúprico.



Figura 3-25: Espectro de absorción de la muestra con 0,1 mL/L de H_2O_2 y sulfato cúprico.

A partir de los espectros de absorción, puede notarse que, al disminuir la concentración de peróxido de hidrógeno, aumentó la absorbancia asociada a los 268 nm de la muestra inicial, lo que indicó que a 0,5 mL/L de peróxido de hidrógeno se logró remover esos compuestos. Sin embargo, a medida que la concentración de H_2O_2 aumentó, también lo hizo la absorbancia, esto generó un aumento de DQO, no por contaminantes sino por el mismo proceso oxidativo, tal como se analizó para Fenton.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

Capítulo 4 : Conclusiones y comentarios

4.1. Conclusiones

A continuación, se presentarán las conclusiones del análisis realizado para los distintos procesos y ensayos, sobre el efluente de una empresa lavadora de piezas que se emplean en la industria petrolífera y en la cual, también, se realizan ensayos no destructivos con tintas penetrantes.

- ✚ Se llegó a la conclusión de que el efluente posee uno o varios compuestos contaminantes que generan un aumento en la DQO, aún después de realizar distintos tratamientos, es decir, es cambiante en el tiempo. Por este motivo se evalúan porcentajes de reducción de DQO, los cuales no son comparables entre ensayos en los que ha transcurrido mucho tiempo. También, debe tenerse en cuenta que los tratamientos que se apliquen al efluente deben ser efectivos en un rango lo suficientemente amplio de DQO inicial para abarcar estas variaciones.
- ✚ El tratamiento de la muestra con organoarcillas arrojó porcentajes de reducción de hasta 74,75%, con una DQO inicial de 5700 mg/L, y una DQO final luego del contacto de 1439 mg/L. La arcilla EsVAq presentó la mejor performance de separación con un rendimiento del 56 %, 1,5 h de contacto y un dosaje de 3 g/L.
- ✚ El tratamiento con arcillas demostró ser flexible ante la variación de DQO de distintas muestras a tratar, obteniendo valores que rondan los 1500 mg/L de DQO final, partiendo de distintos valores iniciales de la muestra. Sin embargo, en ningún caso se alcanzó a especificación ($DQO < 250$ mg/L). Es necesario aumentar el dosaje y analizar los resultados.
- ✚ A partir del tratamiento con coagulantes, se logró obtener porcentajes de reducción similares a los obtenidos mediante contacto con arcillas modificadas, con concentraciones relativamente altas. Estas elevadas concentraciones, concluyeron en una disminución de pH, por ejemplo, con el agregado cloruro férrico a 1200

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

mg/L se obtuvo un sobrenadante con pH entre 2 y 3. A pesar que el tiempo de contacto fue menor que con organoarcillas, el tiempo de sedimentación fue mayor.

- ✚ Comparando ambos coagulantes utilizados, con porcentajes de reducción de DQO similares, el que mejores resultados presentó fue el sulfato de aluminio, debido a que la velocidad de sedimentación fue mayor y no presentó variaciones bruscas en el pH ante modificaciones en su concentración.
- ✚ Una gran diferencia respecto a las organoarcillas es que la concentración de coagulante aumenta conforme lo hace la DQO inicial de la muestra, es decir, depende de este último y por lo tanto debe conocerse dicho valor. Usando una concentración de 20 mg/L de cloruro férrico, para tratar una muestra cuya DQO inicial era de 2600 mg/L, se obtuvo un valor final de DQO de 1400 mg/L. Sin embargo, aplicando la misma concentración para tratar una muestra con un valor de DQO inicial de 5700 mg/L, esta concentración solo alcanzó un valor de DQO de 4500 mg/L luego del contacto.
- ✚ Se demostró que, tanto la arcilla modificada como el coagulante como agentes clarificadores, logran retener los mismos compuestos, ya que al realizar una combinación de ambos tratamientos no se observaron cambios apreciables en los valores de DQO.
- ✚ También se ha demostrado que los compuestos presentes, luego del tratamiento con organoarcillas o coagulantes, son difíciles de oxidar, ya que al aplicar distintos procesos oxidativos débiles y fuertes, no se logró disminuir significativamente el valor de DQO, por debajo de 250 mg/L de DQO.
- ✚ Se demostró que el proceso de Foto-Fenton, fue el único proceso estudiado en este trabajo que, logró disminuir la DQO desde un valor de 2800 mg/L a 151 mg/L, sin tratamiento previo con organoarcilla o coagulante, únicamente una filtración con papel de filtro.
- ✚ Se pudo inferir que el proceso de grafting puede ser aplicado a cualquier sólido que posea grupos oxidrilos (-OH) para ser modificados.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

- ✚ En cuanto a la reacción de silanización de las arenas, pudo demostrarse mediante ensayos, que en ambos casos el proceso fue efectivo. Para la arena modificada con Silquest 172E, se demostró el cambio de afinidad hacia el agua, resultando en valores evidentes de este cambio. Para el caso de la arena modificada con Silquest 1100, no pudo evidenciarse la efectividad del proceso de silanización mediante el ensayo de IR, ya que la arena se encontraba contaminada con bauxita y una arena resinada. La medición del potencial Z positivo en medio ácido asegura la presencia del grupo amino anclado a la superficie de la arena.
- ✚ En cuanto al contacto del efluente con las arcillas modificadas, se demostró que se necesitan tiempos de contactos altos para que resulte efectivo, por lo tanto, se requiere de un proceso discontinuo o en modo batch.
- ✚ El contacto en modo semicontinuo del efluente con la arena silanizada en la columna, demostró no ser eficiente, ya que se obtuvo a penas un porcentaje de reducción de 2,5%. Tal como se mencionó en el ítem anterior, se necesitan tiempos de contacto altos.
- ✚ Al igual que el contacto con la arena, la implementación de un agente energético, es decir, la evaporación de compuestos volátiles no mostró variaciones significativas en la DQO, luego del contacto con organoarcilla como primera etapa.
- ✚ La aplicación del proceso de ultrafiltración con membranas, brindó porcentajes de reducción similares a los obtenidos por organoarcillas y coagulantes, como primera etapa, siendo estos dos últimos más económicos y con un sistema de aplicación más sencillo que el proceso de ultrafiltración, y sin considerar, además, que una membrana necesita de su equipo de montaje, mantenimiento, etc.
- ✚ De los distintos tratamientos estudiados en este trabajo, se encontró que los más adecuados resultaron ser: el proceso de Foto-Fenton logrando un valor de DQO de 151 mg/L, partiendo de una muestra de agua previamente filtrada y, por otro lado, el pretratamiento con sulfato de aluminio a una concentración de 400 mg/L, utilizando una muestra de agua previamente filtrada con papel de filtro y realizando

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

posteriormente, un proceso de oxidación de Fenton obteniendo un valor de DQO de 1002 mg/L.

- ✚ A partir de los análisis de espectrofotometría realizados a la muestra, se detectó la presencia de compuestos polifenoles en la misma, que son difícilmente oxidables y los cuales podrían ser responsables de valor de DQO remanente.
- ✚ Puede concluirse con los valores de DQO obtenidos, en el caso del tratamiento con sulfato de aluminio y posterior oxidación con Fenton que el efluente puede ser reutilizado en el proceso de lavado de piezas, ya que se logró obtener una muestra translúcida y libre de sólidos suspendidos y mal olor, pero no en el vertido de a la red cloacal. En el caso del tratamiento de la muestra de agua con el proceso de Foto-Fenton es posible realizar el vertido de la misma a la red cloacal.

4.2. Comentarios

A partir de los distintos procesos estudiados en el presente trabajo se ha logrado el objetivo propuesto, disminuir la DQO. Se logró obtener un valor para su descarga en red cloacal, menor a 250 mg/L. Según lo especificado por el decreto 790/99 que reglamenta la ley provincial N.º899, “código de aguas”. Además, se propone lo siguiente para futuros trabajos:

- ✚ Realizar el seguimiento del proceso de Foto-Fenton con el fin de estudiar la cinética del mismo y así poder reducir el tiempo del tratamiento.
- ✚ Realizar un tratamiento después del proceso oxidativo para poder extraer cualquier compuesto que haya sido agregado en dicho proceso e interfiera en la medición de DQO.
- ✚ Realizar el estudio de tecnologías más avanzadas de oxidación, las cuales proveen valores menores de DQO, a pesar de ser económicamente menos rentables.

DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

4.3. Referencias

- Farajnezhad H. y Gharbani P. (2012)- Coagulation treatment of wastewater in petroleum industry using poly aluminum chloride and ferric chloride. *IJRRAS*, 13 (1), 306-310.
- Dominguez C., Romero A., Lorenzo D., Santos A. (2020) - Thermally activated persulfate for the chemical oxidation of chlorinated organic compounds in groundwater. *Journal of Environmental Management*.
- Agrada A. y Dominguez T. (2018) - Influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso en la remoción de la demanda bioquímica de oxígeno de efluentes de curtiembre pretratados mediante coagulación-floculación. Tesis de grado. Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Trujillo.
- Deng Y. y Zhao R. (2015) - Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr Pollution Rep* 1, 167–176.
- Solís A., Vélez y Ramírez J. (2016) - Tecnología de membranas: Ultrafiltración. *Entre Ciencia e Ingeniería*.
- Contaminación del petróleo: causas, consecuencias y cómo evitarla, ”ecologiaverde.com/contaminacion-del-petroleo-causas-consecuencias-y-como-evitarla-3600.html”.
- Aguas industriales: Diferencias y tipos de tratamiento,” telwesa.com/aguas-industriales/”
- Andrade G. (2014) - Tratamiento de aguas residuales mediante la combinación de técnicas avanzadas de oxidación y biofiltros. Tesis doctoral. Ingeniería ambiental y desalinización, Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad de las Palmas de Gran Canaria.
- Coagulación y floculación, ”ceupe.com/blog/coagulacion-y-floculacion.html?dt=1657910115803”.
- Gutierrez Y., Ávila R. y Hernandez L. (2017) - Síntesis de membranas de polisulfona (psf) a partir del método inversión de fase en la eliminación de especies contaminantes de aguas residuales. *Jóvenes en la ciencia*.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

- Cervantes A. (2016) - Membranas basadas en polisulfona sulfonada para ultrafiltración y ósmosis inversa, Posgrado en Materiales Poliméricos, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
- Toledo F. (2022) - Evaluación del efecto de distintos factores en el rendimiento de celdas de combustible microbianas con visión a un futuro escalamiento del sistema. Tesis Final de Grado. Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.
- Ramalho R. (1990) - Tratamiento de aguas residuales. Reverté. Quebec, Canadá.
- Norma Negrete Herrera, Jean-Marie Letoffe, Jean-Luc Putaux, Laurent David, and Elodie Bourgeat L. (2004) - Aqueous Dispersions of Silane-Functionalized Laponite Clay Platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites, American Chemical Society.
- Mosqueda-Jimenez D., Narbaitz R., Matsuura T., Chowdhury G., Pleizier G. y Santerre J. (2004) - Influence of processing conditions on the properties of ultrafiltration membranes. Journal of Membrane Science.
- Ángulo de contacto: ¿Qué es y cómo se calcula?, "cromtek.cl/2021/03/31/angulo-de-contacto-que-es-y-como-se-calcula/".
- Sánchez Izquierdo M. (2006) - Preparación de membranas orgánicas-inorgánicas para el tratamiento de emulsiones oleosas. Universidad Nacional de San Luis.
- Mallevalle J., Odendaal P. y Wisner M. (1998) - Tratamiento del agua por procesos de membrana: Principios, procesos y aplicaciones. American Water Works Association Research Foundation.
- Firman, L., Ochoa N., Marchese J. y Pagliero C. (2013) - Deacidification and solvent recovery of soybean oil by nanofiltration membranes. Journal of Membrane Science.
- Luciano Sandoval Yoal y colab. (2000) - Potencial Zeta como una herramienta para determinar la aglomeración de las partículas en la reducción del volumen del lodo a disponer. Inst. Mexicano de Tecnología del Agua.
- Rico A. (2022) – Re use de agua de un lavadero industrial de la región. Tesis Final de Grado. Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.



DISEÑO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON HIDROCARBUROS Y ORGÁNICOS SOLUBLES

- Garza G., De la Rosa L., Martinez A., Michel H., Cotte M. y Parrilla E. (2013)- La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos. Revista latinoamericana de química.
- Yaniris L.A. (2006). Estado del arte del tratamiento de aguas por coagulación-floculación. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, vol. XL, núm. 2.
- Ontivero M. R. (2010). Síntesis y caracterización de arcillas hidrofóbicas. Tesis Final de Grado. Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.
- Norma API RP 45.