

Universidad Técnica Federico Santa María
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Valparaíso-Chile



Factibilidad técnica y económica de alternativas de reducción de la materia orgánica de las aguas residuales de la planta poliéster en BASF Chile S. A., Planta Concón.

Andrea Jacqueline Vargas Álvarez

Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Químico.

Profesor guía: Dra. Lorna Guerrero Saldes

Profesor correferente: M.Cs. Andrea Barahona Lloré

Noviembre 2016

A mi abuela,

A mi madre, mi hermano

A mi hija y a mi compañero de vida

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mi madre por su incondicional apoyo, por demostrarme que la paciencia y perseverancia son la base para todo en la vida, además que nunca es tarde para cumplir los sueños.

A mi hija, por entregarme la fuerza para luchar día a día.

Agradezco especialmente a mi compañero de vida por su incansable apoyo, infinita paciencia y por creer siempre en mí.

A mi hermano por su apoyo

A la profesora Lorna y Andrea por su dedicación y orientación y en especial por hacer posible la realización de esta memoria.

A mis amigos Katherine, Mario y Maritza por hacer de mis años como universitaria los mejores de mi vida.

A mi gran amiga Francisca R. por todos los momentos vividos, nunca olvidare todas las alegrías, rabias y penas que vivimos juntas, gracias por ser más que una amiga, por ser como una hermana.

A todas la personas que conocí en BASF durante la realización de esta memoria.

Finalmente quiero agradecer a todas las personas que conocí durante mis años de estudiante universitaria, compañeros, profesores, funcionarios. Por escucharme y brindarme su apoyo.

RESUMEN

BASF Chile S.A posee una planta productiva ubicada en la comuna de Concón, en la cual se elaboran productos químicos, como adhesivos industriales, resinas de poliéster, poliestireno expandible y producto para la protección de cultivos.

La planta de resinas sintéticas de poliéster y viniléster, denominada Palatal, lleva a cabo su proceso productivo en un reactor de tipo *batch*, el cual está conectado a un condensador y a una torre lavadora de gases, con la finalidad de evitar la emanación de gases tóxicos al ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción, el producto es enviado al estanque de acondicionamiento, donde se añaden los aditivos encargados de entregar las características finales al producto, quedando listo para su envasado. Este proceso se caracteriza por generar residuos líquidos con elevada carga orgánica y bajo pH, valores alejados de la normativa nacional e interna vigente. Actualmente, el tratamiento aplicado en la PTR (planta de tratamiento de residuos líquidos) de la fábrica Concón, no reduce la carga orgánica de los residuos líquidos (Riles) originados por Palatal, por lo tanto el objetivo de la presente memoria es estudiar alternativas para la reducción de esta carga orgánica.

En la primera parte del trabajo, caracterizaron los Riles en su origen, mediante la toma de muestras en la salida de la columna lavadora de gases, para luego evaluar tres posibilidades de tratamiento, dos de los cuales consistieron en la determinación de biodegradabilidad máxima anaerobia y aerobia. Para la experiencia anaerobia se realizaron cuatro experimentos: a dos de los cuatro reactores se adicionó cenizas concentraciones de 50 y 100 [mg/L], para evaluar si la biodegradabilidad aumenta al añadir nutrientes inorgánicos al sistema. El cuarto y último ensayo anaerobio fue realizado con Ril más una concentración de inóculo acondicionado, proveniente del primer ensayo. Para el caso aerobio se trató el Ril con un inóculo de PTAS de la misma planta. Por último, se determinó la eficiencia en la disminución de DQO presente en el Ril mediante oxidación Fenton, utilizando un diseño factorial 2^2 , para encontrar una relación H_2O_2 /DQO y H_2O_2 /Fe⁺² que otorgue una mejor eficiencia en la remoción de materia orgánica.

Los resultados de la caracterización arrojaron valores de DQO totales cercanos a 27.000 mg/L, de éstos, aproximadamente el 92% corresponde a DQO soluble. Por otro lado, el pH promedio de estos Riles es de 2,5, la temperatura de salida promedio es de 29°C y los mayores valores de DQO se obtienen durante la producción de Palatal® P4. Los resultados no fueron los esperados, para el caso del ensayo de biodegradabilidad anaerobia, ya que solo se alcanzó una biodegradabilidad máxima del 27% para la muestra tratada con una concentración de cenizas de 100 mg/L. A su vez con la biodegradabilidad aerobia, alcanzó un valor máximo promedio de 51%, al séptimo día de

tratamiento. Por último, para la oxidación Fenton, el mejor resultado presentó valores de remoción de DQO de $86 \pm 1,7\%$, a una temperatura de 30°C y pH 2,5.

Se realizó una estimación de costos para la inversión y operación en la implementación de las dos mejores opciones propuestas. Un sistema de oxidación química Fenton implica una inversión de 133.000 dólares y un costo operacional mensual de aproximadamente 2.400 dólares. Para la alternativa aerobia, la inversión no supera los 13.000 dólares en inversión con un costo mínimo de operación de 50 dólares, debido a que BASF Chile cuenta con una planta de tratamiento aerobio, en donde se tratan las aguas similares a domiciliarias y el 30% de las aguas ya tratadas en la PTR. Debido a esto, es que los microorganismos presentes en el sistema ya se encuentran adaptados y la implementación de este tratamiento solo implica la instalación de un estanque agitado con control de pH, para que neutralice el Ril proveniente de Palatal para su posterior tratamiento aerobio en esta planta aerobia existente. Además, considerando que la planta de tratamiento de aguas servidas de BASF considera una expansión en un mediano plazo, esta última opción es más factible de implementar en BASF Chile, planta Concón.

Para aplicar un tratamiento aerobio es necesario implementar un reactor a escala laboratorio, simulando las características de la planta de tratamiento de aguas servidas de BASF Chile, con la finalidad de evaluar la biodegradabilidad del Ril y el efecto que tendría sobre los microorganismos, al mismo tiempo de comprobar si la biodegradabilidad aumenta si se añaden nutrientes como fósforo y nitrógeno. Por otro lado, el método de oxidación química requiere de un estudio de la segunda etapa del proceso, además es necesario encontrar una región donde se optimice la recuperación y se disminuya las concentraciones de reactivos. Por último, a pesar de que los resultados para la tratabilidad anaerobia no fueron buenos, sería de gran interés realizar un nuevo ensayo considerando una metodología distinta para la determinación de biodegradabilidad anaerobia.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS.....	iii
RESUMEN.....	iv
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	12
1.1 Introducción.....	12
1.2 Objetivos.....	13
1.2.1 Objetivo general.....	13
1.2.2 Objetivos específicos.....	13
2 ANTECEDENTES	15
2.1 BASF Chile planta Concón.....	15
2.1.1 Planta de resinas de poliéster	16
2.1.2 Generación de residuos líquidos.....	17
2.1.3 Comportamiento histórico de la carga orgánica en planta de resinas	18
2.1.4 Tratamiento actual de Riles	19
2.2 Normativa chilena aplicable	20
3 MARCO TEÓRICO	23
3.1 Ensayos de tratabilidad.....	23
3.1.1 Biodegradabilidad anaerobia	23
3.1.2 Biodegradabilidad aerobia	27
3.1.3 Oxidación química Fenton	30
3.2 Diseño factorial.....	32
4 METODOLOGÍA.....	41
4.1 Caracterización de residuos líquidos en el origen.....	41
4.1.1 Toma de muestras.....	41
4.2 Ensayos de tratabilidad.....	41
4.2.1 Ensayo de biodegradabilidad anaerobia	41
4.2.2 Ensayo de biodegradabilidad aerobia	45
4.3 Oxidación química Fenton.....	47

5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
5.1	Caracterización en el origen.....	55
5.2	Características del Ril utilizado en los estudio	57
5.3	Biodegradabilidad anaerobia.....	57
5.4	Biodegradabilidad aerobia.....	59
5.5	Oxidación Fenton	60
5.5.1	Modelo empírico.....	62
5.5.2	Región 5.....	63
5.5.3	Verificación adecuación modelo	64
5.5.4	R^2 y R^2 Ajustada.....	65
5.5.5	Representación gráfica del modelo.....	65
5.6	Estimación de costos	66
5.6.1	Estimación de costos implementación tanque de neutralización.....	66
5.6.2	Estimación costos implementación oxidación Fenton.....	67
6	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	70
6.1	Conclusiones	70
6.2	Recomendaciones	71
7	REFERENCIAS	73
	ANEXOS	77
	Anexo 1: Glosario.....	77
	Anexo 2: P&ID proceso productivo.....	79
	Anexo 4: Metodología analítica.....	80
	Anexo 5: Código MATLAB®R2013a.....	87
	Anexo 6: Descripción de ensayos realizados.	89
	Anexo 7: Resultados oxidación Fenton.....	90
	Anexo 8: Análisis de varianza.....	91
	Anexo 9: Tabla <i>t-student</i>	93
	Anexo 10: Balance carga orgánica	94
	Anexo 11: Diseño tanque de neutralización.....	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Resultado Monitoreo Anual BASF, Planta Concón en la producción de resinas.	18
Tabla 2: Límites máximos permitidos para descargas de efluentes que se efectúan a redes de alcantarillado que cuenten con plantas de tratamiento de aguas servidas	21
Tabla 3: Clasificación de microorganismos que participan en la digestión anaerobia.	23
Tabla 4: Composición Promedio del Biogás.....	25
Tabla 5: Concentración óptima de algunos elementos de traza.....	26
Tabla 6: Combinaciones de tratamientos para experimentos de diseño factorial 2^k	34
Tabla 7: Análisis de varianza (ANOVA) para diseño factorial 2^2	35
Tabla 8: Cantidad de cenizas añadidas a reactores.	44
Tabla 9: descripción y cantidades de inóculo, Ril y cenizas añadido a cada uno de los ensayos anaerobios.....	45
Tabla 10: Diseño factorial 2^2 para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton en la región 1 ...	48
Tabla 11: Matriz experimental para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton de la región 1 según diseño factorial 2^2	48
Tabla 12: Diseño factorial 2^2 para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton en la región 2 ...	49
Tabla 13: Matriz experimental para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton de la región 2 según diseño factorial 2^2	49
Tabla 14: Diseño factorial 2^2 para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton en la región 3 ...	49
Tabla 15: Matriz experimental para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton de la región 3 según diseño factorial 2^2	49
Tabla 16: Diseño factorial 2^2 para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton en la región 4 ...	50
Tabla 17: Matriz experimental para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton de la región 4 según diseño factorial 2^2	50
Tabla 18: Diseño factorial 2^2 para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton en la región 5 ...	50
Tabla 19: Matriz experimental para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton de la región 5 según diseño factorial 2^2	50
Tabla 20: Diseño factorial 2^2 para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton en la región 6 ...	51
Tabla 21: Matriz experimental para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton de la región 7 según diseño factorial 2^2	51
Tabla 22: comportamiento carga orgánica durante producción Palatal® P4	55
Tabla 23: comportamiento carga orgánica durante producción Palatal® A400	56
Tabla 24: Características del Ril utilizado en los ensayos de tratabilidad.	57
Tabla 25: Valores de biodegradabilidad máxima alcanzado por los ensayos anaerobios.	58
Tabla 26: Remoción porcentual de DQO para cada uno de los experimentos y sus réplicas.....	60
Tabla 27: Parámetros estadísticos obtenidos para cada uno de los experimento.....	61

Tabla 28: Coeficientes e intervalos de confianza para modelo de regresión lineal de cada una de las regiones estudiadas, según diseño factorial 2 ²	62
Tabla 29: Análisis de varianza de los resultados experimentales obtenidos para la región 5, para diseño factorial 2 ²	63
Tabla 30: Valores de R ² y R ² Ajustada obtenidos para modelo de regresión lineal en la región 5.....	65
Tabla 31: Estimación de inversión para opción de tratamiento Aerobio y costos operacionales.....	67
Tabla 32: Estimación de Inversión y costos operacionales para el tratamiento de Riles mediante oxidación Fenton.....	68
Tabla 33: Resultados experimentos diseño factorial 2 ² para oxidación química Fenton.....	89
Tabla 34: Resultados de remoción de DQO mediante oxidación Fenton.	90
Tabla 35: análisis de varianza de los resultados experimentales obtenidos para la región 1, para diseño factorial 2 ²	91
Tabla 36: análisis de varianza de los resultados experimentales obtenidos para la región 2, para diseño factorial 2 ²	91
Tabla 37: análisis de varianza de los resultados experimentales obtenidos para la región 3, para diseño factorial 2 ²	91
Tabla 38: análisis de varianza de los resultados experimentales obtenidos para la región 4, para diseño factorial 2 ²	91
Tabla 39: análisis de varianza de los resultados experimentales obtenidos para la región 6, para diseño factorial 2 ²	92
Tabla 40: tabla de la distribución <i>t-Student</i>	93
Tabla 41: carga orgánica del efluente de PTAS a distintos caudales de Ril incorporado en la entrada.	94
Tabla 42: características Básicas de estanque de homogenización y neutralización.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: BASF Chile, planta Concón	16
Figura 2: Diagrama del proceso de productivo de resinas poliéster, utilizado en BASF Chile planta Concón.	17
Figura 3: Demanda química de oxígeno medido en el efluente de planta de resinas.....	19
Figura 4: Diagrama del proceso actual de tratamiento de Riles proveniente de la planta de resinas de BASF Chile, planta concón.....	20
Figura 5: Metabolismo de reacción de digestión anaerobia	24
Figura 6: Esquema general de un proceso biológico aerobio, tratamiento de lodos activados.....	29
Figura 9: representación geométrica del diseño 2 ²	33
Figura 10: Ejemplo de distribución normal de los residuos en que se cumplen supuestos de normalidad.....	38
Figura 11: Ejemplo de residuales versus valor ajustado en que se cumplen supuestos de normalidad	39
Figura 12: Esquema del sistema anaerobio utilizado en el ensayo de biodegradabilidad.....	43
Figura 11: Esquema del reactor aerobio utilizado.....	46
Figura 12: distribución en la producción de resinas de BASF Chile, Concón.....	55
Figura 13: Comparación demanda química de oxígeno para producción de Palatal® P4 y A400.....	56
Figura 14: Volumen de metano generado durante digestión anaerobia del Ril proveniente de la columna lavadora de gases de planta de resinas de BASF Chile, fábrica Concón.....	57
Figura 15: gráfico de biodegradabilidad aerobia máxima.....	59
Figura 16: pH registrado durante el ensayo de biodegradabilidad aerobia.....	60
Figura 17: Gráfico de normalidad de los residuales para modelo de regresión en región 5.....	64
Figura 18: Gráfico de los residuales contra los valores ajustados por modelo de regresión en región 5	64
Figura 19: Superficie de respuesta para la Región 5, obtenido mediante un modelo de regresión lineal para un diseño factorial 2 ²	65
Figura 20: Gráfico de contorno de superficie de respuesta para la Región 5, obtenido mediante un modelo de regresión lineal para un diseño factorial 2 ²	65
Figura 21: P&ID del Proceso de Producción de Resinas de Poliéster BASF Chile S.A., fabrica Concón.....	79
Figura 22: Curva Calibración para determinación de DQO mediante espectrofotómetro.....	84
Figura 23: Dimensiones del agitador.....	95
Figura 24 Potencia relación requerida por el agitador en función del volumen del estanque.....	96

Capítulo 1: Introducción y Objetivos.

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

1.1 Introducción

El agua es uno de los elementos que se encuentra en mayor cantidad en el planeta y está directamente relacionada con la posibilidad de desarrollo para distintas formas de vida. Del mismo modo que sucede con el oxígeno, el agua es esencial para la flora, los animales y para que todas las formas de vida conocidas puedan existir. Es indispensable para la subsistencia del hombre, ya sea como bebida, para su higiene personal y la limpieza de los elementos de uso cotidiano, como para el uso en procesos productivos de productos imprescindibles para su desarrollo.

La industria es una de las mayores consumidoras de este vital elemento, utilizándola como materia prima, medio de transporte de productos en suspensión, eliminación de impurezas mediante lavado, fluido de servicio para transferencia de calor, entre otros. Los grandes volúmenes de agua después de ser utilizados se transforman en aguas servidas o residuales, las cuales deben ser tratadas, para evitar que las zonas en las cuales se vierten estos residuos líquidos alteren la calidad y condiciones naturales de los recursos hídricos, afectando la salud, seguridad y bienestar de la población.

En Chile se ha restringido con fuerza las emisiones de residuos líquidos. Es por esto que se han implementado leyes, normas y reglamentos para limitar las emisiones contaminantes. Entre la normativa para la medición de calidad del agua y vertido, se encuentra el D.S. 90/2001, el cual establece la concentración máxima de contaminantes permitida para los residuos líquidos descargados por fuentes emisoras, a los cuerpos de aguas marinos y continentales superficiales y el D.S. 609/1998, del Ministerio de Obras Públicas, que indica los límites máximos de contaminantes permitidos para residuos industriales líquidos, descargados por establecimientos industriales a los servicios públicos de recolección de aguas servidas.

En respuesta a esta situación es que existe una nueva tendencia de desarrollo, que busca a través de un manejo y una utilización responsable de los recursos, transparentar las actividades que realizan las empresas y los resultados laborales obtenidos a través de estas operaciones. Esta tendencia es conocida en Chile como desarrollo sustentable, y busca proteger los recursos naturales para el beneficio de las generaciones presentes y futuras (González, 2013)

BASF Chile S.A, es una empresa dedica principalmente a la elaboración de productos químicos, como adhesivos industriales, resinas de poliéster, poliestireno expandible y producto para la protección de cultivos (nematicida y acaricida).

Dentro de las actividades que generan Riles están: el área de logística y las cuatro líneas de producción (Palatal®, Styropor®, Acronal® y Planta Agro).

La planta de resinas sintéticas de poliéster y viniléster, denominada Palatal, lleva a cabo su proceso productivo en reactores *batch*. La generación de Riles ocurre en la salida de la columna de gases, en donde históricamente se ha concentrado la mayor cantidad de DQO de la planta.

En vista de la normativa ambiental vigente a nivel nacional, como la dispuesta internamente por la empresa y los valores históricos que presenta la planta Palatal, se requiere de un tratamiento efectivo. Para ello se estudió el problema desde su origen, se evaluaron los tratamientos existentes y se analizaron nuevas alternativas de tratamiento con la finalidad disminuir la carga orgánica presente en los residuos generados. Todo esto enmarcado dentro de conceptos de "Excelencia Operacional" y "Sustentabilidad del Negocio", con lo cual BASF Chile está comprometido.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Analizar y evaluar alternativas de tratamiento para la disminución de carga orgánica de los efluentes generados por la planta de Palatal de BASF Chile S.A.

1.2.2 Objetivos específicos

- Estudio del comportamiento y características de los efluentes generados en el origen.
- Determinación la biodegradabilidad anaerobia y aerobia máximas de lo Riles, para analizar la posibilidad de tratar todos los Riles con procesos anaerobio y aerobios, respectivamente.
- Evaluación de tratabilidad de los efluentes mediante oxidación química Fenton.
- Estimación de costos para las mejores alternativas propuestas.

Capítulo 2: Antecedentes

2 ANTECEDENTES

2.1 BASF Chile planta Concón

BASF Chile S.A en una filial del grupo BASF, la cual tiene su casa matriz en Ludwigshafen, Alemania. Fundada en 1865, se ha convertido en uno de los mayores y más innovadores conglomerados químicos del mundo. Inicio sus actividades en el país el año 1910, mediante una representación general para la costa del Pacífico, atendiéndose además en aquel tiempo desde Santiago a otros países como Perú, Bolivia, Ecuador y Colombia.

En 1959, con sus actividades ya concentradas en Chile, adopta el nombre de anilquímicas, anilinas y Productos Químicos Ltda. Un fuerte desarrollo comienza en 1968 con la adquisición del primer 50% de aislantes *Aislapol S.A.*, empresa que en 1973 se integra definitivamente al grupo (BASF).

Así también en 1969 se concreta la compra de las instalaciones que sirvieron de base a su actual planta de producción en Concón. En enero de 1988 la empresa adopta su actual razón social: *BASF Chile S.A.*

Grupo BASF produce una extensa gama de productos en sus fábricas de Concón, Puerto Montt y Santiago, además de disponer una amplia línea de productos importados desde su casa matriz, subsidiarias del grupo y también otras compañías. De esta forma los requerimientos son cumplidos, a través de sus negocios Agro, Aislapol, Anilinas, Resinas, químicos y plásticos.

Sus actividades cubren requerimientos de sector agrícola, construcción, embalaje, industria textil, del cuero y calzado y del papel; de la fabricación pinturas, tintas y transformación de plásticos; de la industria de detergentes, alimentación humana y animal; de la industria farmacéutica, y cosmética; de la minería, pesca y transporte; y de otras industrias que utilizan productos químicos básicos e intermediarios.

La planta Concón de BASF Chile S.A., posee cuatro unidades productivas: Palatal® (planta de resinas), Styropor®(planta de poliestireno expandible), Acronal® (planta de dispersiones y adhesivos) y la Planta Agro en donde se producen nematicidas y acaricidas en base a extracto de quillay (BASF en Chile), en la figura 1 se aprecia una imagen aérea de la fábrica Concón de BASF.

Una de las líneas de producción más importantes es la planta de resinas de poliéster insaturado y viniléster, cuya marca comercial registrada por BASF es Palatal®. Las características de los productos son: alta resistencia a la corrosión, temperaturas y productos químicos, una ilimitada capacidad de moldeo y conformación de piezas. Se utilizan en la industria de la minería, celulosa y papel para la fabricación de grandes estanques de almacenamiento de líquidos corrosivos, revestimientos para estanques de acero y losas de cemento, parrillas para pisos, celdas electrolíticas, tuberías y campanas de extracción expuestas a

altas temperaturas, cargas y exigencias químicas. En la industria de la construcción son fundamentales en planchas acanaladas para techos y también sanitarios. Además son materia prima en la fabricación de embarcaciones deportivas y del sector pesquero, en masillas y en carrocerías de vehículos de transporte colectivo (BASF, Resinas de poliéster).

Durante el 2015, en la fábrica Concón de BASF se alcanzó una producción promedio de 3.500 toneladas por mes.



Figura 1: BASF Chile, planta Concón

2.1.1 Planta de resinas de poliéster

El proceso productivo de resinas se basa en la reacción de esterificación entre un anhídrido o ácido bifuncional y un alcohol bifuncional, lo que genera poliéster más agua.

El proceso se lleva a cabo en reactores del tipo *batch*, y comienza con la carga de las materias primas (glicoles, anhídridos y/o ácidos bifuncionales). Tanto la carga del reactor como la reacción se llevan a cabo en atmósfera inerte mediante la inyección de nitrógeno gaseoso.

El reactor se calienta con vapor de servicio de alta presión, hasta alcanzar una temperatura entre 100 a 110°C. En este punto comienza la reacción, la cual es exotérmica por lo que la temperatura se sigue elevando hasta los 150°C, en donde se continúa el calentamiento con vapor hasta los 180 a 215°C, dependiendo del tipo de resina a fabricar. Durante todo el proceso el reactor se mantiene en agitación lenta. Cuando la temperatura de éste está entre 130 y 160°C, los vapores generados que contienen una mezcla de glicoles y agua, se hacen pasar por una columna de reflujo. Por la parte superior está retornando

todo el condensado al reactor, hasta que la concentración del glicol disminuye. Para mantener la temperatura de la columna de reflujo, se enfría con agua.

Una vez cumplido el tiempo de reflujo se comienza a extraer el agua de la reacción, mediante una torre lavadora de gases, que disminuye la concentración de compuestos orgánicos liberados a la atmósfera. Durante esta etapa se aumenta la velocidad de agitación y la cantidad de nitrógeno inyectada al reactor, con la finalidad de aumentar la extracción de agua.

Cuando el producto cumple con los estándares de calidad, el reactor se enfría con agua de servicio hasta alcanzar una temperatura de 130 a 160°C y se agrega inhibidor para su posterior trasvasije hacia el acondicionador mediante un conducto calefaccionado. Este proceso debe ser a temperatura constante de 75°C, con agitación rápida e inyección de aire. El acondicionador previo al trasvasije está cargado con estireno e inhibidores. Terminado el proceso, se enfría hasta 35 - 28°C, el producto se filtra y se envasa.

El proceso depende principalmente del tipo de producto a fabricar, pero en general es el mismo. Solo cambian algunas materias primas y para el caso de las resinas isoftálicas se requiere de un proceso previo de mezcla de sus materias primas correspondientes. El proceso productivo se describe en la figura 2. En el Anexo 2 se presenta con mayor detalle el proceso y equipos (BASF Group, procedimiento para la producción de resinas de poliéster y viniléster).

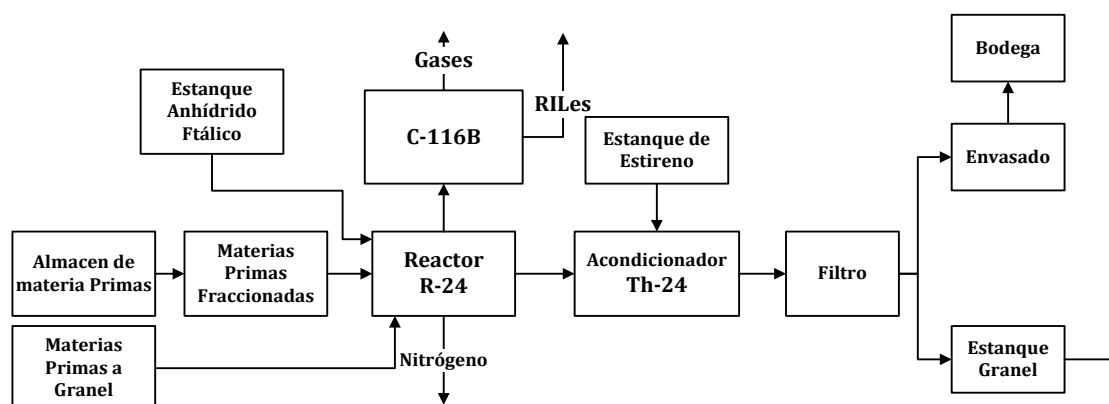


Figura 2: Diagrama del proceso de productivo de resinas poliéster, utilizado en BASF Chile planta Concón.

Nota: el equipo C-116B corresponde a la torre lavadora de gases.

2.1.2 Generación de residuos líquidos

En la planta Concón de BASF Chile las actividades que generan Riles se encuentran las áreas de logística y líneas de proceso. El área de logística genera efluentes líquidos en las actividades de despacho de productos a granel y en la zona de lavado de camiones. Para el caso de las plantas, se generan Riles tanto por el proceso productivo, como en el lavado de pisos, reactores, equipos, etc.

En la producción de resinas sintéticas de poliéster no saturadas se generan moléculas de agua durante la reacción, las cuales son condensadas y enviadas a una torre lavadora de gases, encargada de arrastrar el agua de reacción y los gases generados en esta etapa, con el objetivo de evitar que estos últimos se liberen al ambiente. Es en este punto, en el que se aporta la mayor concentración de carga orgánica en la planta de resinas.

Con respecto al volumen de residuos líquidos, el caudal diario generado por el lavado de gases es despreciable en comparación con las actividades de lavado de pisos y equipos. Sin embargo, estas últimas actividades no se realizan diariamente. El diagnóstico realizado por el sistema de gestión *Water Risk Assessment* (WRA), determinó que se generan en las actividades de lavado de pisos y equipos 29 m³/mes de agua, en contraste con los 54 m³/mes de agua proveniente de la reacción y columna de lavado de gases (BASF Group, *Water Risk Assessment*, 2015).

2.1.3 Comportamiento histórico de la carga orgánica en planta de resinas

Desde hace 4 años se están realizando dos monitoreos anuales enmarcado en Programa de Monitoreo de la Planta, para ello se realizan muestreos y análisis los cuales son realizados por un laboratorio externo con la finalidad de determinar las características de los Riles que genera la planta, y en el caso de la planta de resinas, en general sabiendo que son procesos tipo *batch*, se caracteriza con tener un DQO alto, pero un volumen bajo, en comparación de las otras líneas de proceso.

En el último monitoreo realizado en diciembre de 2015 se realizaron análisis muestras principalmente para determinar DBO₅, DQO, sólidos suspendidos, pH, sulfatos y poder espumógeno. Los resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1: Resultado Monitoreo Anual BASF, Planta Concón en la producción de resinas.

Fecha	pH [-]	DBO ₅ [g/L]	DBO _{5s} [g/L]	DQO _T [g/L]	DQO _s [g/L]	SST [mg/L]	SO ₄ ²⁻ [g/L]	C.E [μs/cm]	P.E [mm]
Nov-15	2,13	7,7	4,1	18,7	8,5	47	1,1	5.150	<2
Mar-15	12,8	9,84	5,8	46,1	45,2	19	0,4	19.130	<2
Dic-14	2,31	11,5	7,3	27,7	26,4	<5	2,4	7.560	<2
Jun-14	3,11	10,5	7,1	24,2	23,8	598	0,7	2.706	3
Nov-13		18,3	15,5	33,4	29,5	166	0,2		
Ago-12		0,23		0,63		42			
May-12		23,3		38,8		17	0,24		
Ago-11	2,5	12,7	11,7	32,2	29,6	27	0,4		
Abr-10	2,5	13,5	11,3	24,5		11	1,3		<1
Nov-09	2,6	28,6	25,7	64,4	48,8	63	0,11		

Nota: C.E: Conductividad eléctrica; P.E: Poder espumógeno.

Fuente: Campaña de monitoreo de Riles BASF, 2015.

Los resultados obtenidos fueron de 7.700 mg/L para DBO₅ con un 53% DBO₅ soluble, con respecto a la demanda química de oxígeno los valores fueron de 18.703 mg/L de los cuales el 46% es soluble, valores muy por sobre lo establecido en la norma. Para el caso del poder espumógeno y sólidos suspendidos (<2 mm y 47 mg/L, respectivamente), los valores obtenidos son aceptables y no ocasionan grandes problemas. Por otro lado el pH registrado fue de 2,13, el cual es un valor característico de esta planta. En la figura 3 se observa el comportamiento de la DQO total y soluble. La línea punteada representa el límite máximo de DQO permitida por ESVAL.

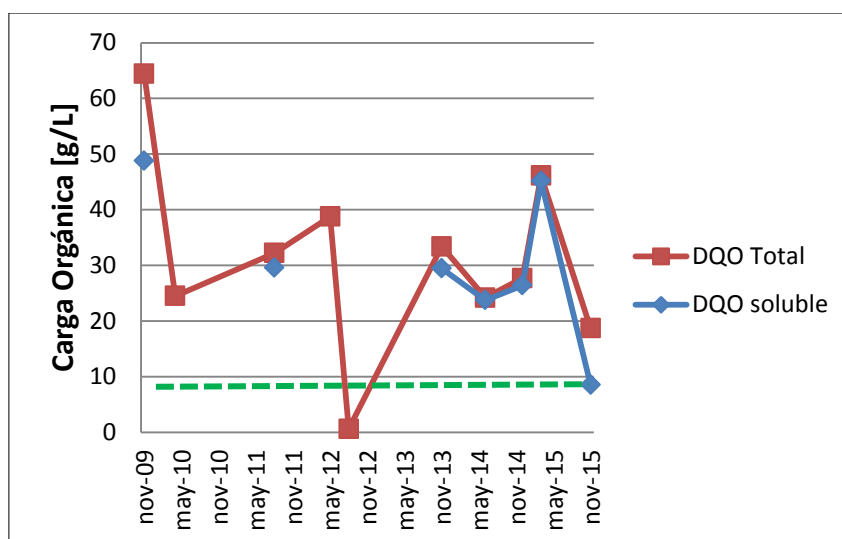


Figura 3: Demanda química de oxígeno medido en el efluente de planta de resinas.
 Nota: La línea punteada verde muestra el límite máximo de DQO según la normativa vigente
 Fuente: Campaña de monitoreo de Riles BASF, 2015.

En el año 2013, BASF estudió cada una de las fuentes generadoras de efluentes líquidos, para ello se realizaron análisis en el laboratorio central de la planta, con muestras tomadas en la descarga al ecualizador. Los resultados corroboraron la elevada carga orgánica y acidez de los efluentes, promediando para cada parámetro 22,4 g/L de DQO y pH de 3,9. El estudio también entregó volúmenes y distribución de los efluentes generados en la planta de resinas: se estimó que el 41% de Riles generados provenían de la Columna lavadora de gases.

2.1.4 Tratamiento actual de Riles

Actualmente los efluentes líquidos provenientes de la unidad de producción de resinas son recolectadas en el estanque E-754, a través de canaletas. Desde allí son bombeados hasta los ecualizadores de la planta de tratamiento de Riles, en donde se mezclan con las demás aguas residuales provenientes de cada una de las unidades productivas de plantas, para posteriormente ser dirigidos y tratados en la PTR de BASF, operada por la empresa externa EcoRiles. En esta planta se realiza la homogenización de los Riles

procedentes de toda la Planta, para su posterior tratamiento Físico – Químico de coagulación/floculación, junto con la sedimentación de los lodos generados. Parte del Ril tratado (alrededor de un 30%) posee un tratamiento secundario, el cual consiste en un tratamiento en conjunto con los aguas residuales domiciliarias de la Planta, obteniendo un tratamiento aerobio de lodos activados. El efluente de este proceso se une al 70% restante proveniente de la PTR y son enviados empresa sanitaria ESVAL S.A., ubicada en Concón. En la Figura 4 se describe el actual tratamiento de los efluentes generados por la producción de resinas.

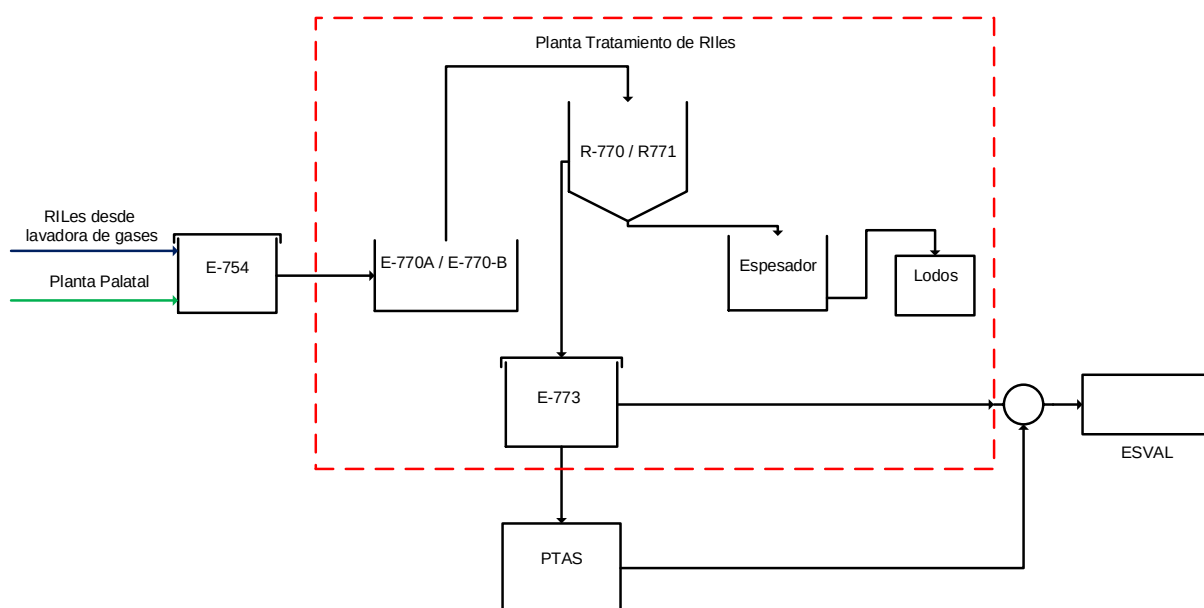


Figura 4: Diagrama del proceso actual de tratamiento de Riles proveniente de la planta de resinas de BASF Chile, planta concón

2.2 Normativa chilena aplicable

Toda industria que genere Riles y deba eliminarlos, se deberá someter a la normativa ambiental vigente, de acuerdo al cuerpo receptor donde se descarguen los residuos líquidos. Dentro de esta normativa se encuentra el Decreto Supremo N° 609/1998 del Ministerio de obras públicas, que establece la norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado. En ella se establecen los valores máximos permitidos para la descarga de efluentes a redes de alcantarillado, que cuenten con plantas de tratamiento de aguas servidas. En la Tabla 2 se presentan estos valores.

Además BASF Chile, planta Concón establece un convenio con ESVAL, acogido al artículo 1, sección 4.4 del DS 609/1998, para fijar como límite máximo el valor de DBO₅ en 600 mg/L, con un volumen de descarga mensual (VDM) de 10.600 m³/mes.

Tabla 2: Límites máximos permitidos para descargas de efluentes que se efectúan a redes de alcantarillado que cuenten con plantas de tratamiento de aguas servidas

Parámetro	Unidad	Expresión	Límite máximo permitido
Aceites y grasas	mg/L	A y G	150
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0,5
Boro	mg/L	B	4 ¹
Cadmio	mg/L	Cd	0,5
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Hidrocarburos totales	mg/L	HC	20
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0,002
Níquel	mg/L	Ni	4
pH	-	pH	5,5 – 9,0
Plomo	mg/L	Pb	1
Poder espumógeno	Mm	PE	7
Sólidos sedimentables	mL/L 1 h	SD	20
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ⁻²	1000 ²
Sulfuros	mg/L	S ⁻²	5
Temperatura	°C	T°	
Zinc	mg/L	Zn	35
Fósforo	mg/L	P	5
DBO ₅	mg/L	DBO ₅	3
Nitrógeno amoniacal	mg/L	NH ₄ ⁺	10 – 45 ⁴
Sólidos suspendidos totales	mg/L	SS	300

- Si el contenido natural en la fuente de agua potable del establecimiento industrial (distribuida por el prestador de servicios sanitarios o fuente propia) es mayor al indicado en la tabla, el límite máximo del parámetro en la descarga será igual al contenido natural del mismo.
- Se aceptarán concentraciones entre 1000 y 1500 mg/L, si se cumplen las siguientes condiciones:
 - i) pH = 8 – 9;
 - ii) temperatura del residuo industrial líquido (°C) ≤ temperatura de las aguas receptoras.
- La carga mensual (CM) de DBO₅, (g/mes), debe ser menor o igual a 0,3g/L, multiplicado por el volumen de descarga mensual, VDM (L/mes):

$$CM \leq 0,3 \leq VDM$$
- El parámetro fósforo tendrá como límite máximo permitido de 15 mg/L. En aquellos Riles descargados en sistemas de alcantarillado cuya disposición final se efectúa a un afluente de un lago, laguna o embalse, naturales o artificiales, este parámetro tendrá límite máximo permitido de 10 mg/L.

Fuente: Decreto supremo 609/ 1998

Igualmente se debe cumplir el Decreto Supremo N° 90/00 del MINSEGPRES, el cual establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. Y por último el Decreto Supremo N° 46/02 del MINSEGPRES, el cual establece las normas de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas.

Capítulo 3: Marco Teórico

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Ensayos de tratabilidad

3.1.1 Biodegradabilidad anaerobia

El objetivo de realizar un ensayo con microorganismos anaerobios es determinar la máxima DQO del Ril y que puede ser degradada anaerobiamente y así analizar si se puede aplicar este tipo de tratamiento.

La digestión anaerobia es un proceso de transformación y no de destrucción de la materia orgánica. Como no hay presencia de un oxidante en el proceso, la capacidad de transferencia de electrones de la materia orgánica permanece intacta en el metano producido. En vista de que no hay oxidación, se tiene que la DQO teórica del metano equivale a la mayor parte de la DQO de la materia orgánica digerida (90 a 97%), una mínima parte de la DQO es convertida en lodo (3 a 10%). En las reacciones bioquímicas que ocurren en la digestión anaerobia, solo una pequeña parte de la energía libre es liberada, mientras que la mayor parte de esa energía permanece como energía química en el metano producido (Rodríguez, 2014).

Procesos biológicos anaerobios

La degradación anaerobia de la materia orgánica requiere la intervención de diversos grupos de microorganismos facultativos y anaerobios estrictos, los cuales utilizan en forma secuencial los productos metabólicos generados por cada grupo. La digestión anaerobia de la materia orgánica involucra tres grandes grupos tróficos y cuatro pasos de transformación, en la tabla 3 se presentan la clasificación de los diferentes grupos de microorganismos que participan en el proceso anaerobio.

Tabla 3: Clasificación de microorganismos que participan en la digestión anaerobia.

Grupo	Tipo de microorganismo
I	Hidrolíticos - fermentativos
II	Acetogénicos
III	Metanogénicos

Fuente: Diaz –Baez, 2002.

El proceso se inicia con la hidrólisis¹ de polisacáridos, proteínas y lípidos por la acción de enzimas extracelulares producidas por los microorganismos del Grupo I. Los productos de esta reacción son moléculas de bajo peso molecular como azúcares, aminoácidos, ácidos grasos y alcoholes, estos son transportados a través de la membrana celular para posteriormente ser fermentados a ácidos grasos con bajo número de carbonos como ácidos acético, fórmico, propiónico y butírico, así compuestos reducidos como el etanol, además de hidrógeno y dióxido de carbono (CO₂). Los productos de fermentación son

¹ Hidrólisis: Descomposición de sustancias orgánicas por acción del agua

convertidos a acetato, hidrógeno y dióxido de carbono por la acción de los microorganismos del Grupo II, las cuales son conocidas como “microorganismos acetogénicas productoras de hidrógeno”. Finalmente los microorganismos del Grupo III o metanogénicas convierten el acetato a metano (CH_4) y dióxido de carbono, o reducen el CO_2 a metano (ver Figura 5). Estas transformaciones involucran dos grupos metanogénicos que son los encargados de llevar a cabo las transformaciones mencionadas anteriormente: acetotróficas e hidrogenotróficas. En menor proporción, compuestos como el metanol, las metilaminas y ácido fórmico pueden también ser usados como sustratos del grupo metanogénico (Díaz-Báez, 2002). En la tabla 4 se presenta la composición promedio del biogás producido durante el proceso anaerobio.

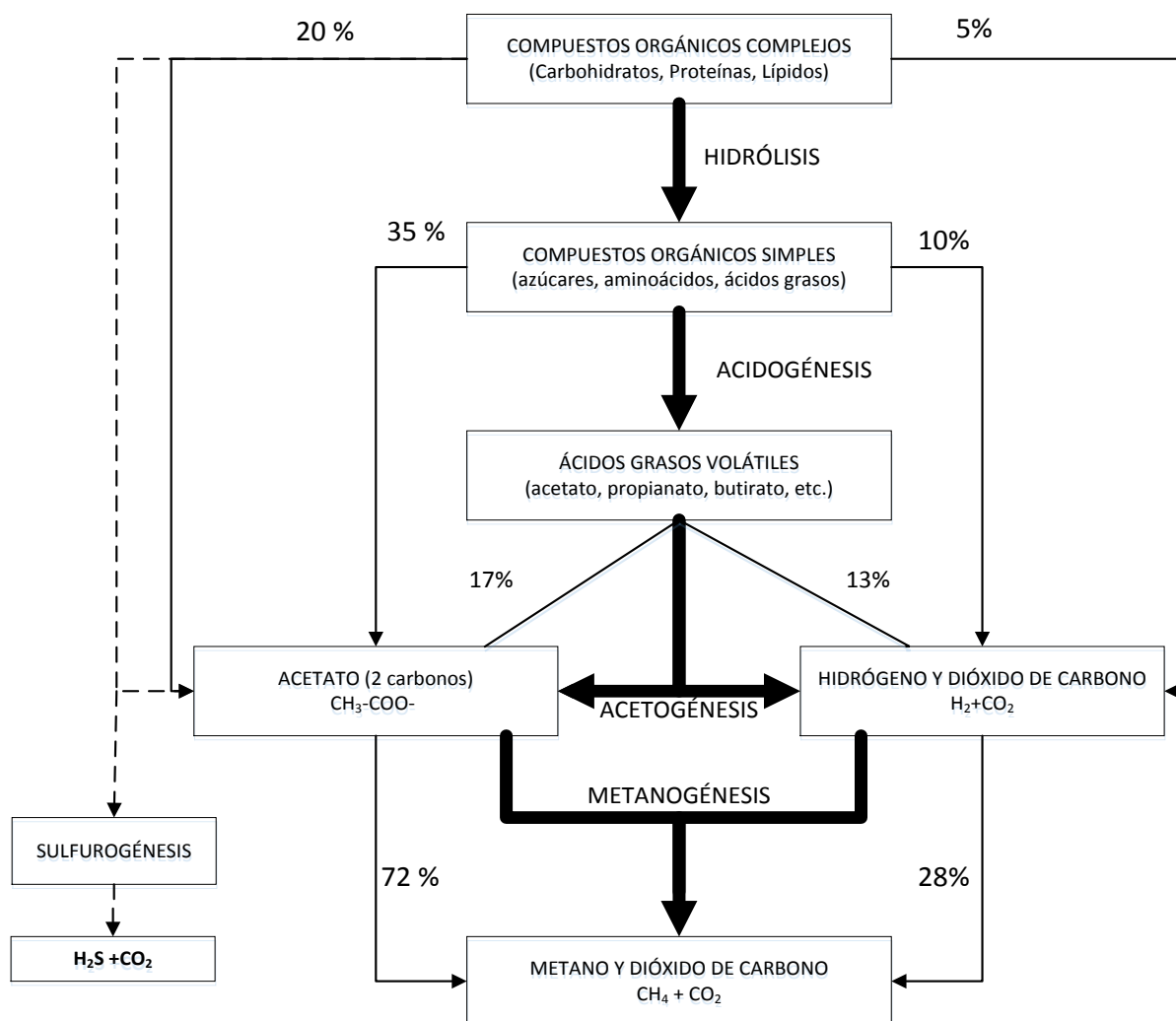


Figura 5: Metabolismo de reacción de digestión anaerobia
Fuente: Adaptado de Madigan et al., 1997.

Tabla 4: Composición Promedio del Biogás

Gas	Porcentaje [%]
Metano (CH₄)	50 - 80
Dióxido de carbono (CO₂)	20 - 50
Ácido Sulfhídrico (H₂S)	0 - 2
Hidrógeno (H₂)	1 - 2
Monóxido de Carbono (CO)	< 1
Nitrógeno (N₂)	< 4

Fuente: Montalvo y Guerrero, 2003

Parámetros de control de la digestión anaerobia

i. Temperatura

Un efecto importante en el desarrollo de los microorganismos y por ende en la producción de biogás. A medida que aumenta la temperatura aumenta la producción de microorganismos y se acelera el proceso de digestión dando lugar a mayores cantidades de biogás. Se distinguen dos rangos fundamentales de temperatura, el primero en el que participan los microorganismos mesófilos (entre 25 y 45°C) y los termófilos (entre 45 y 65°C). El más utilizado es el rango en el cual participan microorganismos mesófilos (Montalvo y Guerrero, 2003).

ii. Nutrientes

La digestión anaerobia requiere ciertos nutrientes inorgánicos para el crecimiento de biomasa, como carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, cobalto, níquel, hierro, molibdeno. Para que el reactor opere de manera adecuada es necesario la una relación DQO: N: P: S = 400: 5: 1: 0,2 (Montalvo y Guerrero, 2003)

iii. Elementos de traza

Los microorganismos que intervienen en la digestión anaerobia requieren no solo de macronutrientes (N, P, K, Ca y Mg) y micronutrientes (Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Mo y Cu), sino que también de factores estimulantes el proceso, los cuales en cantidades muy pequeñas (trazas), son esenciales para el óptimo desarrollo de los microorganismos. La ausencia o presencia insuficiente de estos puede limitar severamente el crecimiento de los microorganismos y por tanto la eficacia del proceso, causando un fallo en la digestión anaerobia. Estos nutrientes resultan importantes para el crecimiento de microorganismos metanogénicos, acetogénicos y para el crecimiento de los encargados de la hidrólisis y acidólisis (Soto, 2013). En la tabla 5 se muestra concentraciones óptimas de algunos elementos de trazas.

Un estudio realizado por Montalvo *et al.* (2015) demuestra que la adición de cenizas volantes y residuos mineros, son estimulantes del proceso de digestión anaerobia, siendo las arqueas metanogénicas los microorganismos más beneficiados.

Tabla 5: Concentración óptima de algunos elementos de traza.

Elemento	Concentración de metal [mg/L]	
	A 10 g DQO/L	A 50 g DQO/L
Fe	0,5 - 20	3 - 100
Ni	0,05 - 3	0,3 - 15
Co	0,05 - 2	0,3 - 10

Fuente: Montalvo y Guerrero, 2003.

iv. Amoniaco

Este compuesto inhibe la producción de biogás. Concentraciones entre 200 a 300 mg/L en pH neutro inhibe la metanogénesis, de igual manera a un pH alcalino entre 1500 a 3000 mg/L y a concentraciones por sobre los 3000 mg/L la inhibición es inminente independiente del pH (Montalvo y Guerrero, 2003).

v. Ácidos grasos volátiles (AGV)

Los AGV son un indicador de la actividad metabólica de los microorganismos formadores de ácidos. En condiciones normales de operación, los AGV son inferiores a 100 mg/L. Un aumento de los AGV, se puede deber a una sobrecarga en la alimentación, un desbalance entre microorganismos metanogénicos y acetogénicos o presencia de sustancias tóxicas que inhiben a los microorganismos metanogénicos (Montalvo y Guerrero, 2003)

vi. pH y Alcalinidad

El pH debe mantenerse lo más próximo al neutro, este parámetro determina la producción de biogás y su composición. La digestión anaerobia se lleva a cabo en un intervalo de pH entre 6,2 y 7,8, siendo el pH óptimo entre 7 y 7,2.

Por otro lado la alcalinidad es una medida de la capacidad tampón del medio, es proporcionada por un amplio rango de sustancias, lo que la hace una medida inespecífica. En el rango de pH 6 a 8, el principal equilibrio químico que controla la alcalinidad es el dióxido de carbono-bicarbonato. La relación recomendada no debe sobrepasar los valores de 0,3 a 0,4 para evitar la acidificación en el reactor. Este parámetro se define como la alcalinidad debida a los ácidos grasos volátiles y la debida al bicarbonato. (Montalvo y Guerrero, 2003)

vii. Ácido Sulfhídrico (H_2S)

Este compuesto también es un fuerte inhibidor, dependiendo de la concentración es el tipo de microorganismos que inhibe. Concentraciones entre 64 y 96 mg/L inhibe a los microorganismos hidrogenofílicos, entre 26 y 322 mg/L a los microorganismos acetoclásticos, sobre los 100 mg/L a microorganismos metanogénicos. Superiores a los 200 mg/L son fuertemente inhibitorias para la digestión anaerobia (Montalvo y Guerrero, 2003)

viii. Sulfato

Estos compuestos causan una disminución en la actividad metanogénica, debido a que compite por el hidrógeno para producir CH₄ o H₂S. La máxima concentración es 1/10 de la concentración de DQO (Montalvo y Guerrero, 2003).

3.1.2 Biodegradabilidad aerobia

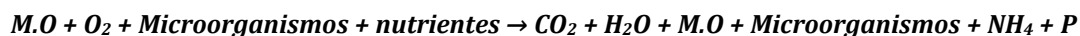
El objetivo de realizar un ensayo con microorganismos aerobios es para determinar la máxima DQO del Ril y que puede ser degradada aerobiamente y así analizar si se puede aplicar este tipo de tratamiento.

En este tipo de tratamiento se llevan a cabo procesos catabólicos oxidativos, requiere la presencia de un oxidante de la materia orgánica y normalmente éste no está presente en las aguas residuales, por lo que requiere ser introducido artificialmente. La forma más conveniente de introducir un oxidante es por la disolución del oxígeno de la atmósfera, utilizando la aireación mecánica. Adicionalmente, una buena parte (50%) de la DQO de la materia orgánica es convertida en lodo, que cuenta con un alto contenido de material vivo que debe ser estabilizado.

Procesos biológicos aerobios

Los procesos aerobios son realizados por diversos grupos de microorganismos, principalmente microorganismos y protozoos que, en presencia de oxígeno, actúan sobre la materia orgánica disuelta, transformándola en productos finales inocuos y materia celular (Rodríguez, 2014).

La fórmula general del proceso de digestión aerobia es la siguiente:



Para asegurar el crecimiento microbiano y una óptima degradación de la materia orgánica, se debe cumplir con los requerimientos biológicos y ambientales de los microorganismos, como nutrientes celulares, temperatura y pH, como también un tiempo de permanencia suficiente en el sistema para su reproducción. Este tiempo está relacionado con la tasa de crecimiento, el cual está intrínsecamente ligado a la velocidad de degradación de la materia orgánica. A través del control de las condiciones ambientales se puede estabilizar el sistema por medio de la tasa de crecimiento. El diseño del proceso se basa principalmente en la cinética de crecimiento y degradación del sustrato, como en cualquier reactor biológico (Arancibia, 2010).

Parámetros de control el proceso aerobio:

i. Temperatura

Dentro de ciertos límites a mayor temperatura aumenta la actividad bacteriana y viceversa. Un importante factor de operación, es la temperatura del agua residual. La temperatura afecta directamente el nivel actividad de los microorganismos en los sistemas aerobios.

La temperatura de operación típica es de 20°C, sin embargo esta puede variar entre 10 a 30°C, sin generar un gran impacto en la actividad de los microorganismos. Valores superiores a 35°C producen un deterioro del floculo, afectando la actividad de los microorganismos y las propiedades de sedimentación de los lodos biológicos. Para compensar los cambios de temperatura en las diferentes estaciones del año, es recomendable incrementar los sólidos suspendidos volátiles en invierno y disminuirlos en verano (Metcalf, Eddy, 1998).

ii. pH

Se debe verificar que el pH se mantenga en ciertos límites, con la finalidad de mantener los microorganismos activos.

Los microorganismos pueden sobrevivir en el rango de pH entre 5 y 10 y reproducirse entre los valores de 6,5 y 8,5. Bajo 6,5, los hongos predominan sobre los microorganismos y se obtendrá una baja remoción de DBO₅ y una pobre sedimentación. Por el contrario a valores altos de pH, los nutrientes como el fósforo empiezan a precipitar, por lo que ya no pueden ser utilizados por los microorganismos, dando como resultado una baja remoción de DBO₅. En condiciones extremas por encima o debajo del rango mencionado (5-10), la población biológica morirá (Chávez *et al.*, 2009).

iii. Nutrientes:

En todo proceso de tratamiento biológico se requiere que los microorganismos reciban los elementos necesarios para formar el protoplasma, algunas aguas residuales contienen los elementos suficientes, existen otros afluentes que presentan deficiencias principalmente en nitrógeno y fósforo, ocasionando graves problemas de crecimiento bacteriano y por tanto de remoción.

Teóricamente, una relación de DBO/N/P de 100/5/1 es adecuada para tratamiento aerobio, con pequeñas variaciones según el tipo de proceso de tratamiento y modo de operación. Cuando un agua residual presenta deficiencias en estos elementos se suministra nitrógeno en forme de urea o amoniaco deshidratado, y si se requiere fósforo se agrega ácido fosfórico (H₃PO₄) (Chávez *et al.*, 2009).

iv. Oxígeno

La variación temporal de la demanda de oxígeno en el sistema hace que se tenga también una variación en la cantidad de oxígeno que se debe proporcionar, y mantener así la concentración en los valores deseados. En el verano la actividad bacteriana aumenta y se requiere mayor cantidad de oxígeno; además, como la temperatura del agua residual se incrementa, el valor de saturación del oxígeno en el agua disminuye (esto es la cantidad de oxígeno que puede ser disuelto en el agua se reduce). Ambos fenómenos pueden dar como resultado que se requiera mayor cantidad de oxígeno en el sistema durante el verano para mantener la misma concentración de oxígeno disuelto. Durante el invierno, las temperaturas bajas pueden causar una disminución de la actividad bacteriana y un aumento en el valor de saturación (Chávez *et al.*, 2009).

Dentro de los procesos biológicos aerobios se encuentran:

- Proceso de lodos activados: el cultivo se mantiene en suspensión.
- Procesos de película fija: los microorganismos se mantienen adheridos en un material de soporte.

El sistema de lodos activados considera principalmente dos procesos que ocurren de manera consecutiva:

- i. Degradación de materia orgánica adicionando oxígeno al líquido de mezcla que contiene el R_{il} y los microorganismos. El oxígeno generalmente se proporciona mediante difusores de aire.
- ii. Separación de los microorganismos del agua residual mediante decantación de los lodos generados.

La Figura 6 representa el sistema general de lodos activados.

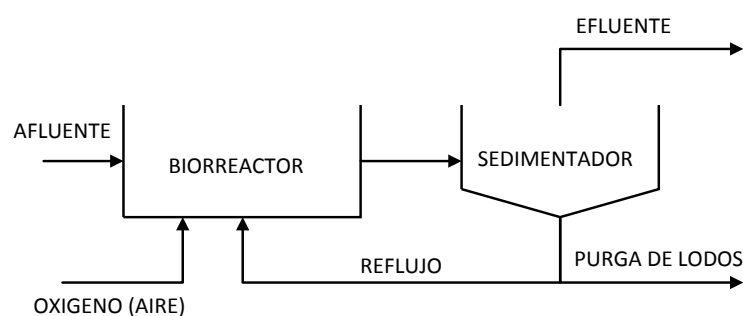


Figura 6: Esquema general de un proceso biológico aerobio, tratamiento de lodos activados.

Fuente: Arancibia, 2010.

Se observan que el agua residual se mezcla con microorganismos y aire en el biorreactor, donde ocurre la degradación, para luego ser enviada a un sedimentador, en donde los microorganismos decantan como un lodo concentrado, el cual que sale por el fondo. Los lodos son devueltos a la cámara de aireación y el exceso

de biomasa se retira para su secado y disposición como residuo sólido. Los lodos retirados del sistema son conocidos como lodos purgados (Arancibia, 2010)

Biodegradabilidad

La biodegradabilidad den Ril se evalúa mediante el porcentaje de biodegradabilidad, se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$\%Biod = \frac{DQO_i - DQO_f}{DQO_i} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

En dónde:

% Biod Biodegradabilidad [%]

DQO_i Demanda química de oxígeno inicial [g/L]

DQO_f Demanda química de oxígeno final [g/L]

3.1.3 Oxidación química Fenton

Dentro de los métodos de oxidación avanzada más económicos y efectivos está el proceso Fenton, descrito por primera vez en 1894, por Henry J. Fenton. El método consiste en adicionar sales de Fe²⁺ en medio ácido para formar especies activas de oxígeno capaces de oxidar compuestos orgánicos o inorgánicos (Pignatello *et al.*, 2006).

Fenton se ha utilizado durante la última década para el tratamiento de aguas residuales industriales, debido a los altos porcentajes de reducción de carga orgánica, como también la eliminación de contaminantes recalcitrantes y tóxicos.

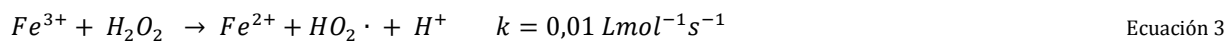
La disminución de toxicidad en el efluente posibilita un eventual tratamiento biológico posterior, como también, dependiendo del residuo, una descarga segura sin necesidad de un posterior tratamiento (Aliaga, 2010)

Esta tecnología ha sido probada con efluentes provenientes de industria farmacéutica, alimentaria, química, pulpa y papel, textil, entre otros, dando muy buenos resultados con relación a la eficiencia de remoción.

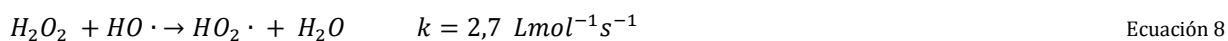
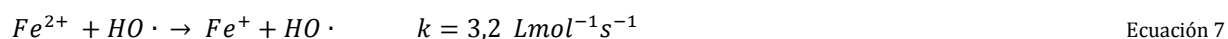
Mecanismo de reacción

La reacción clásica del Fe²⁺ con peróxido de hidrógeno, conocida como la reacción de Fenton, genera radicales hidroxilo de acuerdo con la ecuación 1, mientras que el catalizador (iones de hierro) se regenera en la ecuación 2.





Sin embargo, también una serie de reacciones competitivas pueden ocurrir (Ecuaciones 7 - 10), y afectan negativamente el proceso de oxidación (Bautista, 2008):



El grupo hidroxilo es el encargado de reaccionar y oxidar a los compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales.

Parámetros que influyen en el proceso

i. Temperatura

La reacción Fenton es endotérmica, por lo que la velocidad de reacción se ve incrementada con la temperatura. Los valores típicos de temperatura están entre los 25 y 45°C, a presión atmosférica. Temperaturas superiores a 45°C, se produce la descomposición del peróxido de hidrógeno y la precipitación del hierro. Por el otro lado se ha observado que a temperatura óptima es de 30°C. (Lucas *et al.*, 2009) y no existen diferencias en la eficacia de la reacción a temperaturas de 40°C.

ii. pH

Uno de los factores importante en la oxidación Fenton es el medio de la reacción. La velocidad de reacción depende principalmente del pH, ésta tiende a ser máximo a pH cercanos a 2,8 (Pignatello *et al.*, 2006, Neyens *et al.*, 2003). Se ha observado que el valor optimo se encuentra entre 2,5 y 2,8, donde el Fe^{2+} existe en disolución como $Fe(OH)_2 \cdot 5(H_2O)$. Por otro lado a pH altos, la velocidad disminuye, debido a la precipitación de $Fe(OH)_3$.

iii. **Relación H_2O_2/F^{+2} :**

La cantidad de peróxido de hidrógeno influye directamente sobre la eficacia del proceso, en cambio la concentración de hierro afecta a la cinética (Pignatello *et al.*, 2006). Al aumentar la concentración de reactivos, aumenta la eficacia y la cinética de la reacción. Por el contrario, un aumento excesivo de hierro, provoca la activación de reacciones secundarias no deseadas, como la formación de $Fe(OH)_3$, dando lugar a una disminución de la eficacia de la oxidación. Un exceso de peróxido de hidrógeno provoca su degradación del mismo, por los radicales hidroxilos.

La estequiometría de los reactivos depende principalmente de la composición del efluente. Para el caso de la demanda química de oxígeno, se considera una relación H_2O_2/DQO de 2,15 (Lucas *et al.*, 2009). Este valor se calcula asumiendo que se produce la oxidación completa de DQO .

$$1[g]DQO = 1 [g]O_2 = 0,03125 \text{ moles de } O_2 = 0,0625 \text{ moles de } H_2O_2 = 2,125[g] H_2O_2$$

La cantidad de hierro depende principalmente de la cantidad de oxidante utilizado, por lo que los reactivos quedan determinados por el valor de carga orgánica presente en el efluente.

3.2 Diseño factorial

Estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas, es decir, lo que se busca es estudiar la relación entre los factores y la respuesta, con la finalidad de conocer mejor cómo se relacionan y generar conocimiento que permita tomar acciones y decisiones que mejoren el desempeño del proceso. Sus definiciones y principios básicos según Montgomery (2002) se describen a continuación.

3.2.1 Principios de los diseños factoriales

Un diseño de experimentos factorial o arreglo factorial es el conjunto de puntos experimentales o tratamientos que pueden formarse considerando todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores.

Los diseños factoriales producen experimentos más eficientes, pues cada observación proporciona información sobre todos los factores, y es posible ver las respuestas de un factor en diferentes niveles de otro factor, todo en el mismo experimento. La respuesta a cualquier factor observado en diferentes condiciones indica si los factores actúan de manera independiente o dependiente (Kuehl, 2001).

Los tipos más simples de diseños factoriales incluyen únicamente 2 factores, en los cuales hay "a" niveles del factor A y "b" niveles del factor B, aunque también existen diseños para "k" factores, cada uno con sólo 2 niveles, conocido como 2^k y que será explicado a continuación.

3.2.2 *Diseño factorial 2^k*

Se llaman diseños factoriales 2^k porque se quiere investigar la forma cómo influyen " k " factores sobre una variable respuesta y en cada factor se consideran dos niveles solamente. Son especialmente útiles en las etapas iniciales de la investigación para determinar, de un gran número de factores candidatos, cuales son los que realmente influyen sobre la variable respuesta.

Proporciona el menor número de ensayos con los cuales se pueden estudiar k factores de un diseño factorial completo. Debido a que sólo hay dos niveles para cada factor, se asume que la respuesta es aproximadamente lineal en el rango de los niveles escogidos de los factores, aunque en algunos casos puede que no se cumpla este supuesto, lo que hace necesaria la adición de puntos experimentales que ayuden a modelar de mejor forma la curvatura.

3.2.3 *Diseño 2^2*

Es el tipo más sencillo de diseño experimental 2^k . En este diseño se tienen dos factores A y B, cada uno con dos niveles. Lo usual es considerar estos niveles como los niveles bajo y alto del factor. El diseño 2^2 se suele representar por un cuadrado como el que se ilustra en la Figura 9. A esta representación se le conoce como representación geométrica del diseño 2^2 , donde cada vértice del cuadrado corresponde a una combinación diferente de tratamientos (niveles) en el diseño factorial.

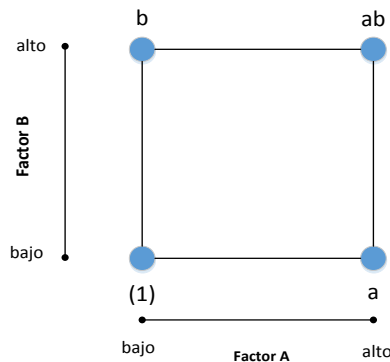


Figura 7: representación geométrica del diseño 2^2

Las cuatro combinaciones de tratamientos suelen representarse con letras minúsculas. Por ejemplo, la combinación de tratamiento a indica que el factor A está en el nivel alto, y el factor B en el nivel bajo. La combinación de tratamiento donde ambos factores tienen el nivel bajo está representado por (1). De forma análoga se opera para diseños con más factores, en los que el total de experimentos mínimos a realizar será 2^k .

En la tabla 5 se observan las combinaciones de tratamiento para un diseño 2^2 , en donde el nivel bajo y alto se denota por “-” y “+” respectivamente

Tabla 6: Combinaciones de tratamientos para experimentos de diseño factorial 2^k .

Factor		Combinación de tratamientos
A	B	
-	-	A bajo, B bajo
-	+	A bajo, B alto
+	-	A alto, B bajo
+	+	A alto, B alto

3.2.4 *Análisis de varianza*

El análisis de la varianza (ANOVA) es una potente herramienta estadística de gran utilidad. Es utilizado para la comparación de diversos conjuntos de resultados, como por ejemplo, puede interesar comparar diversos métodos de análisis con diferentes características, diversos analistas entre sí, o una serie de laboratorios que analizan una misma muestra con el mismo método, etc. Todos estos ejemplos tienen en común dos fuentes posibles de variación, que vienen dadas por el error aleatorio en la medida y el factor controlado (tratamiento usado, condiciones de la experimentación, experiencia del investigador etc.).

Para el caso en que se está estudiando el efecto de una serie de factores sobre una variable respuesta, la realización de un ANOVA permite determinar si cada uno de los factores o la interacción entre ellos tienen influencia significativa en el resultado.

Para utilizar el ANOVA de forma satisfactoria deben cumplirse tres tipos de hipótesis, aunque se aceptan ligeras desviaciones de ellas:

- Cada conjunto de datos debe ser independiente del resto.
- Los resultados obtenidos para cada conjunto deben seguir una distribución normal.
- Las varianzas de cada conjunto de datos no deben diferir de forma significativa.

La realización de este análisis requiere descomponer la variabilidad total de los datos en dos fuentes de variación que son el error y el generado por el factor. Matemáticamente, la suma de cuadrados total SS_T , puede descomponerse como una suma de dos sumas de cuadrados.

$$SS_{total} = SS_{error} + SS_{factores}$$

Ecuación 11

Cuando se divide SS por los grados de libertad del factor, se obtiene el cuadrado medio (MS). Obtenidos estos valores se realiza la prueba de hipótesis F y se calcula el valor p para decidir si el factor o tratamiento es estadísticamente significativo. Estos resultados pueden resumirse en una tabla denominada “Tabla ANOVA”, que para el caso de un diseño factorial 2^2 adopta la siguiente forma.

Tabla 7: Análisis de varianza (ANOVA) para diseño factorial 2²

Fuente de variación	Suma de cuadrados (SS)	Grados de libertad	Cuadrado medio (MS)	F ₀
A	SS _A	(a - 1)	$MS_A = \frac{SS_A}{a - 1}$	$\frac{MS_A}{MS_B}$
B	SS _B	(b - 1)	$MS_B = \frac{SS_B}{b - 1}$	$\frac{MS_B}{MS_E}$
AB	SS _{AB}	(a - 1)(b - 1)	$MS_{Ab} = \frac{SS_{AB}}{(a - 1)(b - 1)}$	$\frac{MS_{AB}}{MS_E}$
Error	S _E	ab(n - 1)	$MS_E = \frac{SS_E}{ab(n - 1)}$	--
Total	SS _T	abn - 1	--	--

Dónde: *a*: Número de niveles del factor A; *b*: Número de niveles del factor B; *n*: Número de réplicas ; $SS_A = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{y^2}{abn}$; $SS_B = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^n y_j^2 - \frac{y^2}{abn}$; $SS_{AB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{i,j}^2 - \frac{y^2}{abn} - SS_A - SS_B$ y $SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{i,j,k}^2 - \frac{y^2}{abn}$

Fuente: Montgomeri, 2002.

3.2.4.1 Enfoque del valor p:

El valor p es otro parámetro estadístico utilizado para determinar si un efecto es estadísticamente significativo. La manera más común es comparar su valor con el nivel de significancia (α) seleccionado, para $p < \alpha$ se considera que el efecto es significativo sobre la variable respuesta.

3.2.5 Modelos de regresión

En muchos problemas existe una relación inherente entre dos o más variables, y resulta necesario explorar la naturaleza de esta relación. El análisis de regresión es una técnica estadística para el modelado y la investigación de la relación entre dos o más variables.

$$y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_j x_i + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Ecuación 12

Dónde:

y : Respuesta observada %
x_j : Variable independiente o factor
x_ix_j : Interacción de los factores
 $\beta_0, \beta_j, \beta_{ij}$: Coeficientes a predecir

3.2.6 Estimación de parámetros de modelo de regresión: Método mínimos cuadrados

Considerando las n observaciones experimentales de la variable respuesta (y_n), para cada uno de los niveles i -ésimos de la variable x_j , la Ecuación 12 puede escribirse como la Ecuación 13. Esto resulta de expresar $x_i x_j$ como x_{ij} .

$$y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \quad \text{Ecuación 13}$$

Dónde:

$$\begin{aligned} i &: \text{Números de experimentos} & i=1,2,\dots,n \\ j &: \text{Número de coeficientes} & j=1,2,\dots,k \end{aligned}$$

La diferencia entre la observación real y_i obtenida experimentalmente y el valor ajustado por el modelo $\hat{y}_i$ es el residual expresado en Ecuación 14:

$$\varepsilon = y - \hat{y} \quad \text{Ecuación 14}$$

El método de los mínimos cuadrados consiste en estimar los valores de β de modo que la suma de los residuos al cuadrado se minimice, esto significa que su derivada respecto de los β_j sea cero (ecuación 15).

$$2 \sum (y - \hat{y}) \left(\frac{\partial \hat{y}}{\partial x} \right) = 0 \quad \text{Ecuación 15}$$

Todo esto conlleva a las ecuaciones normales de mínimos cuadrados (Ecuación 16) para los k coeficientes. Hay $p = k + 1$ ecuaciones, para cada uno de los coeficientes de regresión.

$$2 \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{\beta}_0 - \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j x_{ij}) x_{ij} = 0 \quad \text{Ecuación 16}$$

3.2.7 Intervalos de confianza para los coeficientes de regresión

La obtención de un intervalo de confianza para los coeficientes estimados requiere suponer que los errores $\{\varepsilon_i\}$ tienen una distribución normal e independiente con media cero y varianza σ^2 . Un intervalo de confianza de $100(1-\alpha)\%$ para el coeficiente de regresión $\hat{\beta}_i$ es posible calcularlo bajo las siguientes expresiones, presentadas en Ecuación 17 y Ecuación 18:

- Límite Inferior:

$$\hat{\beta}_i - t_{\frac{\alpha}{2}, n-p} \sqrt{\sigma^2 C_{jj}} \quad \text{Ecuación 17}$$

- Límite Superior

$$\hat{\beta}_i + t_{\frac{\alpha}{2}; n-p} \sqrt{\sigma^2 C_{jj}}$$

Ecuación 18

Dónde:

$\hat{\beta}_i$: Coeficiente de regresión i

$\sigma^2 = \frac{yy' - \hat{\beta}_i' X' y}{n - p}$: Varianza de error para " n " número de observaciones o experimentos y " p " número de coeficientes del modelo

$t_{\frac{\alpha}{2}; n-p}$: Distribución t -student para " α " nivel de significancia y " $(n-p)$ " grados de libertad

C_{jj} : Diagonal de la matriz $(X'X)^{-1}$

Poder calcular los intervalos de confianza de los modelos de regresión ofrece información directa acerca de los efectos del modelo que son significativos y que coinciden también con el análisis de varianza de los datos. Un coeficiente asociado a un efecto que en su intervalo de confianza contenga el cero, indica que este efecto no es significativo sobre la variable respuesta y por tanto puede suprimirse del modelo.

3.2.8 Cumplimiento del modelo del supuesto de normalidad

Para verificar que el modelo encontrado es adecuado se debe cumplir el supuesto de normalidad. Este consiste en que los errores del modelo predicho siguen una distribución normal e independiente, con media cero y varianza σ^2 constante pero desconocida. Las violaciones al supuesto de normalidad y adecuación del modelo es posible investigarlos con facilidad a través del análisis de los residuales. Si el modelo es adecuado, los residuales deberán estar sin estructura; es decir no contener patrones obvios. Su análisis resulta muy sencillo mediante la elaboración de los siguientes gráficos:

- **Gráfica de probabilidad normal de los residuales:**

La verificación del supuesto de normalidad puede hacerse a través de una gráfica de probabilidad normal de los residuos. Si la distribución de los errores es normal, esta gráfica tendrá la apariencia cercana a una línea recta (Figura 10), prestando especial atención más a los valores centrales que a los extremos. La anomalía más común que puede encontrarse en las gráficas de probabilidad normal es un residual mucho más grande que cualquier otro y que se le llama punto atípico.

La presencia de puntos atípicos puede provocar distorsiones en el análisis de varianza. La causa de este punto puede ser un error en los cálculos o al codificar o copiar los datos. Si este no es el caso debe prestarse atención a las circunstancias experimentales que afectan el ensayo.

Una verificación aproximada de los puntos atípicos se hace examinando los residuales estandarizados que resulta de dividir el residual por la desviación estándar de todos los residuales del modelo como se muestra en Ecuación 19:

$$d = \frac{\varepsilon_{ij}}{\hat{\sigma}}$$

Ecuación 19

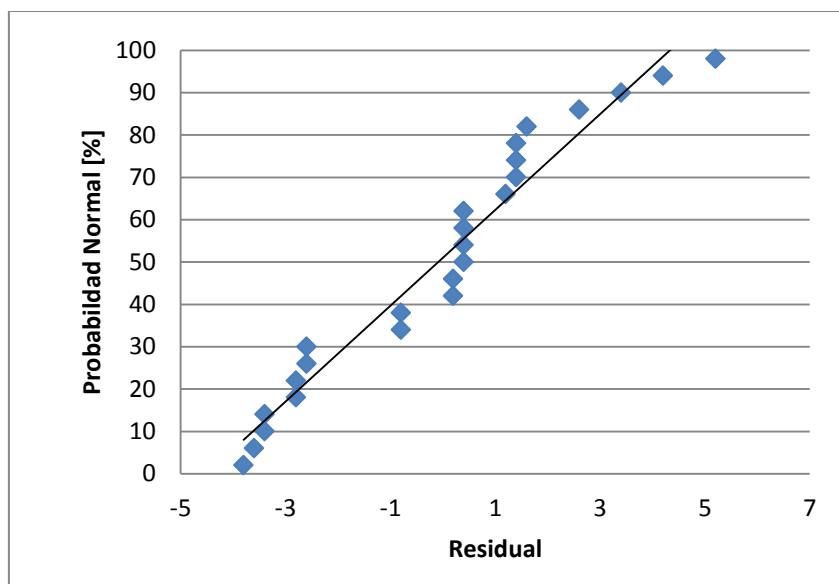


Figura 8: Ejemplo de distribución normal de los residuos en que se cumplen supuestos de normalidad.

Si los errores ε_{ij} siguen una distribución normal, los residuales estandarizados deberán ser aproximadamente normales con media cero y varianza unitaria. Por lo que cerca del 68% de los residuales deberán estar incluidos dentro de los límites ± 1 , cerca del 95% dentro del ± 2 y todos ellos incluidos dentro del ± 3 . Un residual mayor que 3 o 4 es un punto atípico potencial.

Gráfica de los residuales contra valores ajustados:

Otra verificación simple, es graficar los residuales versus los valores ajustados $\hat{y}$. Si el modelo es correcto y se satisfacen los supuestos, los residuales deberán estar sin estructura, es decir, que no están relacionados con ninguna otra variable, incluyendo la respuesta predicha como se ejemplifica en Figura 11:

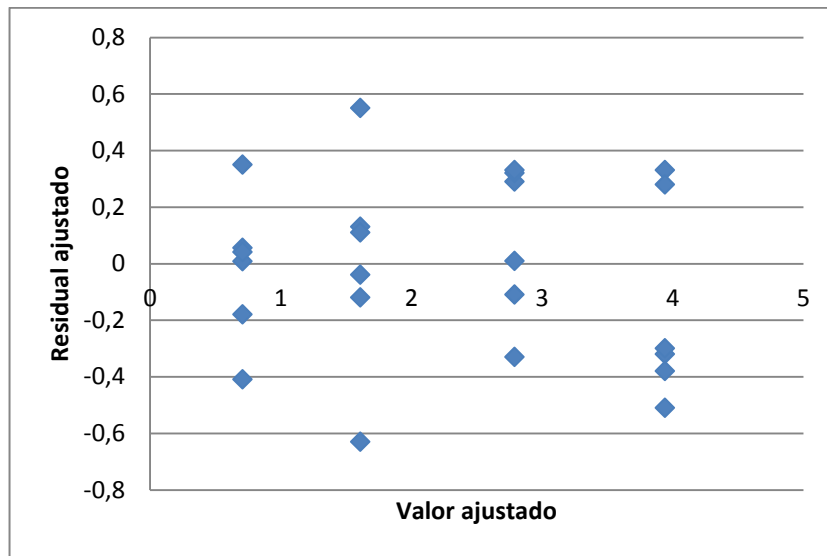


Figura 9: Ejemplo de residuales versus valor ajustado en que se cumplen supuestos de normalidad

3.2.9 *Análisis de coeficientes R^2 y R^2 ajustada*

Un valor grande de R^2 no implica necesariamente que el modelo sea adecuado, dado que siempre que se agregue una variable al modelo, R^2 aumentará su valor; por lo que es posible que modelos aún con un R^2 cercano a 1 produzcan malas predicciones. Por este motivo se debe comparar este coeficiente con el ajustado, que se define como la ecuación 20.

$$R_{Ajustada}^2 = 1 - \left(\frac{n-1}{n-p} \right) (1 - R^2)$$

Ecuación 20

Capítulo 4: Metodología

4 METODOLOGÍA

4.1 Caracterización de residuos líquidos en el origen

4.1.1 Toma de muestras.

Las muestras fueron tomadas en la salida de la columna lavadora de gases C-116B (Anexo 2). En general, las reacciones involucradas, duran aproximadamente entre 15 a 20 horas, dependiendo del producto a fabricar. El lavado de gases funciona aproximadamente 12 horas.

Con la finalidad de estudiar el comportamiento de la carga orgánica durante todo el proceso de generación de residuos líquidos, y además, considerando que el 90% de la producción corresponde a elaboración de los productos Palatal ®P4 y A400, se propuso tomar muestras de 250 mL cada 2 horas, en la salida de la columna lavadora de gases durante la producción de Palatal ®P4 y A400.

Además de las muestras de efluentes, se registraron los siguientes parámetros tanto del efluente, como del proceso:

- Temperatura del reactor R-24
- Temperatura de tope de la columna lavadora de gases C-116B
- Temperatura de fondo de la columna lavadora de gases C-116B
- Flujo de agua que ingresa columna lavadora de gases C-116B.
- Temperatura de muestra
- pH de la muestra

Materiales y método

Se determinó demanda química de oxígeno, temperatura y pH de la muestra. Esto últimos se midieron inmediatamente después de tomada la muestra. Durante el tiempo de espera para la determinación de DQO, las muestras se mantuvieron refrigeradas a una temperatura de 4°C. Los procedimientos analíticos mencionados se presentan en el Anexo 4. Los materiales se describen en el Anexo 4: Metodología analítica

4.2 Ensayos de tratabilidad

4.2.1 Ensayo de biodegradabilidad anaerobia

Las muestra obtenidas del proceso de lavado de gases de la planta de poliéster de BASF Chile, fueron previamente tratadas con NaOH, con el objetivo de obtener Ril con pH neutro.

En una primera instancia se realizaron tres ensayos, todos en triplicado. El estándar incluía el Ril, inóculo anaerobio y solución *Buffer*, con la finalidad de mantener un pH constante en el reactor. Además, con el objetivo de determinar el efecto en la biodegradabilidad al incorporar cenizas, se realizaron 2 de estos ensayos con diferentes concentraciones de cenizas como elementos de traza, en las mismas condiciones mencionadas anteriormente.

Posteriormente se realizó un ensayo para el cual, se consideró un inóculo acondicionado del primer grupo de ensayos, considerando solo el reactor estándar. La finalidad de este ensayo es observar si al utilizar un inóculo acondicionado aumenta la biodegradabilidad anaerobia,

Los ensayos se han llevado a cabo en el rango mesofílico de la digestión anaerobia, a 37°C. Aunque los tratamientos en el rango termófilo pueden resultar más eficaces, no son atractivos desde el punto de vista económico por el elevado coste energético asociado. Por otro lado, los tratamientos psicrófilos pueden resultar atractivos para algunos sustratos sencillos, pero no son una solución realista en sustratos complejos como los lodos aerobios.

Materiales y métodos

El estudio se lleva a cabo en un equipo de ensayo *batch*, el cual consta de reactores 250 [mL] de capacidad con un volumen efectivo de 200 [mL] y sellados herméticamente para garantizar las condiciones anaerobias, en los que se produce la biodegradación. En cada uno de los reactores se introduce un volumen de inóculo de microorganismos anaerobio (lodo anaerobio) y el sustrato a degradar, que en este caso son Riles obtenidos del proceso de lavado de gases de la planta de poliéster de BASF Chile.

El sellado de los reactores se realiza mediante un tapón de goma del cual sale una manguera que permite que el biogás producido fluya desde el digestor hacia un frasco de 200 [mL] que contiene una solución alcalina (NaOH 2.5%), también llamada soda, pasando antes por un depósito antirretorno que impide la entrada de soda del digestor en caso de descompresión del circuito. El CO₂ contenido en el biogás producido se absorbe en la solución alcalina, por lo que el volumen desplazado en el frasco corresponde a la producción de metano, incluyendo otros gases como nitrógeno e hidrógeno, en cantidades generalmente despreciables. El frasco, colocado en posición invertida, funciona como gasómetro liberando a través de una aguja una cantidad de soda igual volumen desplazado por el metano que se acumula en su interior. Esta soda es recogida por una probeta para poder evaluar la producción de metano.

Los reactores permanecen a lo largo de todo el estudio introducidos en un baño termostático regulable que garantiza una temperatura constante durante toda la duración del ensayo. La figura 12 muestra el sistema de ensayo batch de biodegradabilidad.

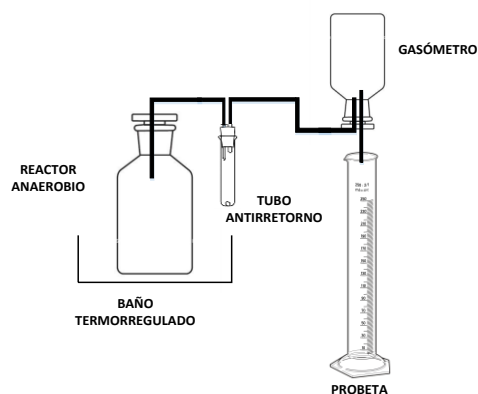


Figura 10: Esquema del sistema anaerobio utilizado en el ensayo de biodegradabilidad.

Características del inóculo

Se utilizaron microorganismos anaerobios provenientes de la planta de tratamiento (UASB) de Chiletabacos. Los lodos utilizados poseen las siguientes características: $11,3 \pm 1,4$ [g SST/L] y $9,9 \pm 1,2$ [g SSV/L], estos valores se determinaron mediante los procedimientos descritos en el Anexo 4. Por otra parte el inóculo acondicionado contenía $7,1 \pm 0,6$ [g SST/L] y $6,2 \pm 0,7$ [g SSV/L].

Actividad metanogénica específica (SMA)

Se determinó la actividad metanogénica específica para el inóculo acondicionado, para ello se utilizó ácido acético (99% p/p) como fuente de acetato. El sustrato se añadió un 1,02 [mL] con un volumen de 65 [mL] de inóculo adaptado con una concentración de $6,2 \pm 0,7$ [g SSV/L]. El reactor se preparó de la misma manera que los ensayos descritos en el punto anterior y a las mismas condiciones de operación. El ensayo se detuvo cuando la concentración de metano se mantuvo aproximadamente constante. El valor de la actividad metanogénica específica fue de $3,2$ [mL CH_4 /g SSV·d] o $0,05$ [g DQO - mL CH_4 /g SSV·d] y se calculó según lo descrito por De Lemos (2007) y Ince *et al.* (2001).

Características del sustrato

El sustrato utilizado es Ril proveniente del proceso de lavado de gases de la planta de poliéster de BASF Chile, durante la producción del producto Palatal® P4, en el capítulo siguiente se explica la elección de la muestra.

Las muestras fueron tomada y enviadas al laboratorio en donde fueron refrigeradas para evitar la alteración de sus características, debido a que se realizaran ensayos en distintos periodos de tiempo y se debe garantizar que las características del sustrato a tratar sean las mismas en todos ellos, con el fin de

poder comparar los resultados. El volumen de RIL a utilizar en cada uno de los reactores fue previamente neutralizado con NaOH para evitar inhibición de los microorganismos.

Características de cenizas

Se utilizaron cenizas como fuente de elementos de trazas, con la finalidad de determinar el efecto que provoca este tipo de nutrientes, se utilizó la concentración de cenizas en base a la concentración mínima utilizada por Soto (2013), la que corresponde a 100 [mg/L], además se consideró la concentración óptima utilizada por Montalvo *et al.* (2015), en la cual utilizó una concentración de 50 [mg/L] de cenizas volantes para aumentar u 201% la generación de metano. En la tabla 8 se presenta la concentración de ceniza utilizada y la cantidad añadida al reactor.

Tabla 8: Cantidad de cenizas añadidas a reactores.

Concentración de cenizas	Masa de cenizas en reactor de 200 [mL]
50 [mg/L]	10 [mg]
100 [mg/L]	20 [mg]

Puesta en marcha

La concentración de sustrato que se mantiene en el reactor de análisis debe ser la suficiente para hacer posible la determinación de metano producido. Para ello se realiza el ensayo con una concentración de RIL de 2,5 g DQO/L. Para alcanzar esta concentración se determina en primer lugar la DQO del RIL y después se calcula, en función del volumen del reactor, la cantidad necesaria de sustrato a introducir.

En el reactor se introduce también lodo en exceso para evitar que la degradación del residuo sea limitada por defecto de biomasa. Para ello se utiliza una concentración de lodos de 2,5 g de Sólidos Suspendidos Volátiles por litro (g SSV/L). Finalmente el reactor se completa el volumen con solución *Buffer* (descrita en el Anexo 4, procedimiento 7), con el fin de proporcionar capacidad tampón al sistema para evitar descensos excesivos de pH inducidos por la acción de los microorganismos acidogénicos.

Una vez introducidos el inóculo y el RIL en el reactor y habiendo sido sellado éste herméticamente comienza el proceso de digestión anaerobia en un baño termorregulado a 37°C. La producción de biogás puede ser baja en los primeros días, por lo que la manguera que sale del reactor por la que fluye el biogás producido permanece cerrada durante 48 horas. Tras este periodo se abre la manguera permitiendo el flujo de biogás, y se le da la vuelta el gasómetro, que contienen la soda, comenzando así la recogida de soda en las probetas para evaluar la producción de metano.

Para garantizar una temperatura constante a lo largo del experimento basta con comprobar diariamente el nivel de agua en el baño termostático donde se introducen los reactores, rellenándolo un poco cada día con el fin de evitar cambios bruscos de temperatura que puedan afectar la actividad bacteriológica

Parámetros medidos

Una vez listos los reactores, y justo antes de proceder a su sellado al inicio del ensayo, se extrae una muestra de la cual se determina DQO_T, DQO, DQO_s, SST y SSV, descritos en el Anexo 4, procedimiento 4, 1 y 5 respectivamente. De este modo se tiene la caracterización inicial de la muestra, que indica la materia orgánica presente en el reactor antes de la biodegradación.

Durante la duración de los ensayos el único parámetro que se mide diariamente es la producción de metano, siendo esta igual al volumen de soda desplazado en gasómetro y recogido en las probetas situadas bajo los mismos.

Una vez finalizado el ensayo, tras abrir los reactores, se saca una muestra de cada uno de ellos y se determina su DQO_T, DQO_s, SST, SSV y pH. Estos parámetros serán necesarios para poder determinar el porcentaje de biodegradación alcanzado tras la digestión anaerobia.

Descripción de ensayos realizados.

En la tabla 9 se presentan cada uno de los ensayos realizados con sus respectivas cantidades de inóculos, sustrato y cenizas. Los tres primeros ensayos se realizaron en paralelo, mientras que el cuarto se realizó posterior a los tres primeros, utilizando el inóculo del ensayo 1. Todos los ensayos se realizaron en triplicado, además de su correspondiente blanco.

Tabla 9: descripción y cantidades de inóculo, Ril y cenizas añadido a cada uno de los ensayos anaerobios.

Ensayo	Contenido
1	50 [mL] de inóculo + 27 [mL] de muestra
2	50 [mL] de inóculo + 27 [mL] de muestra + 10 [mg] cenizas
3	50 [mL] de inóculo + 27 [mL] de muestra + 20 [mg] cenizas
4	80 [mL] de inóculo acondicionado +27 [mL] de muestra

4.2.2 Ensayo de biodegradabilidad aerobia

Para estos ensayos se utilizó microorganismos propios del sistema de tratamiento de aguas servidas de BASF Chile - Concón. Estos microorganismos se extrajeron desde la recirculación de lodos de la planta de lodos activados que actualmente opera como PTAS.

Se trató la misma muestra de Ril utilizada para el ensayo anaerobio. Por motivos operacionales se supuso que la muestra contiene los nutrientes necesarios para el desarrollo de los microorganismos, considerando también la naturaleza de las aguas tratada

Materiales y métodos

El estudio se lleva a cabo en un equipo de ensayo *batch*, el cual consta de un reactor de vidrio de 750 [mL] de capacidad, en la parte inferior se conecta con una manguera inserta en un tapón de goma a un aireador de pecera. En el extremo superior de la manguera, que está dentro del reactor se ha dispuesto un difusor de aire de piedra porosa, como se muestra en la figura 11. En cada reactor se introduce un volumen de inóculo de microorganismos aerobio (lodo aerobio) y el sustrato a degradar, que en este caso son Riles obtenidos del proceso de lavado de gases de la planta de poliéster de BASF Chile.

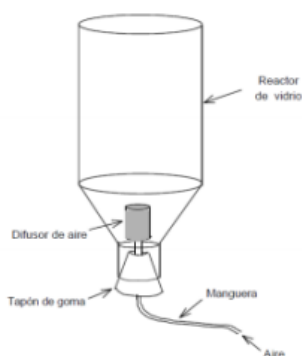


Figura 11: Esquema del reactor aerobio utilizado.

Características del inóculo

Se utilizaron microorganismos provenientes de la recirculación de lodos de la planta de lodos activados que actualmente opera en BASF Chile - Concón. Estos se caracterizan por poseer una cantidad de $7,1 \pm 0,1$ [g SST/L] y $6,2 \pm 0,2$ [g SSV/L].

Características del sustrato

Se utilizó el mismo sustrato que en los ensayos anaerobios con las mismas condiciones de almacenamiento y neutralización.

Puesta en marcha

El ensayo se realiza con una concentración de RIL de 2,5 g DQO/L. Para alcanzar esta concentración se determina en primer lugar la DQO del RIL y después se calcula, en función del volumen del reactor, la cantidad necesaria de sustrato a introducir.

En el reactor se introduce también lodo en exceso para evitar que la degradación del residuo sea limitada por defecto de biomasa. Para ello se utiliza una concentración de lodos de 3 g de Sólidos suspendidos volátiles por litro (g SSV/L). Finalmente el reactor se completa el volumen con 450 [mL] de agua potable.

Una vez introducidos el inóculo y el RIL proceso aerobio comienza con la incorporación de oxígeno, mediante un aireador de pecera, el cual tiene por función proporcionar el aire necesario para que los microorganismos realicen la degradación aerobia e la materia orgánica.

Parámetros medidos

Durante la duración del ensayo los parámetros que se medir diariamente desde el tiempo cero son: pH, DQO_T y DQO_S (según Anexo 4, procedimiento 4 y 3).

4.3 Oxidación química Fenton

Método basado en la generación de radicales hidroxilo (HO·) mediante la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno, con iones de hierro a pH ácido.

Se utilizó H₂O₂ al 30%p/p con una densidad de 1,10 g/L. Los iones de hierro se adicionaron mediante FeSO₄·7H₂O, basado en el método descrito por Gulkaya *et al.* (2006).

Para determinar el porcentaje máximo de degradación de DQO, se utilizó un diseño factorial 2² con punto central, teniendo como factores las relaciones H₂O₂/DQO y H₂O₂/Fe³⁺.

Materiales y métodos

Se determinó DQO total y pH (según Anexo 4, procedimiento 3 y 4) al Ril proveniente de planta poliéster de BASF Chile.

La muestra se mantuvo a 30°C en un baño termorregulado, minutos antes de realizarse la reacción. Se añadieron 50 [mL] de muestra a 30°C en un vaso precipitado de 500 [mL], a esto se añadió FeSO₄ y posteriormente se agregó lentamente un volumen de H₂O₂. Todo mientras se mantenía en agitación constante mediante un agitador magnético. La reacción se llevó a cabo durante 30 minutos (Gulkaya *et al.*, 2009).

Terminado el tiempo de reacción se midió temperatura, pH y DQO final, con el cual se determinó el porcentaje de remoción.

- **Porcentaje de remoción-DQO.**

Para todos los ensayos se determinó el porcentaje de remoción de DQO mediante la ecuación 21.

$$\% \text{ Remoción DQO} = \frac{DQO_{\text{inicial}} - DQO_{\text{final}}}{DQO_{\text{inicial}}} * 100 \quad \text{Ecuación 21}$$

- **Región 1.**

Para comenzar el estudio se utilizó como punto central la oxidación estequiometría de DQO, descrita en el punto 3.1.3. Los factores estudiados se describen en la ecuación 22 y 23.

$$R_1 = \frac{H_2O_2 [g]}{DQO [g]} \quad \text{Ecuación 22}$$

$$R_2 = \frac{H_2O_2 [g]}{Fe^{2+} [g]} \quad \text{Ecuación 23}$$

Los niveles utilizados en el diseño factorial se presentan en la tabla 10. El nivel bajo se determinó como el 60% del valor estequiométrico, mientras que el nivel alto se aumentó un 40% dicho valor, para ambas razones.

Tabla 10: Diseño factorial 2² para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton en la región 1

Factor	Variable Codificada		Variable Natural	
	Nivel alto	Nivel Bajo	Nivel alto	Nivel bajo
R ₁	1	-1	2,975	1,275
R ₂	1	-1	0,364	0,850

La matriz experimental resultante es presentada en la tabla 11.

Tabla 11: Matriz experimental para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton de la región 1 según diseño factorial 2².

Nº Experimento	Variable Codificada		Variable Natural	
	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺
1	0	0	2,125	0,607
2	-1	-1	1,275	0,364
3	1	-1	2,975	0,850
4	-1	1	1,275	0,364
5	1	1	2,975	0,850

- **Región 2**

Esta región comprende una razón H₂O₂/DQO de un 40 a 100% del valor estequiométrico, para analizar el efecto del peróxido de hidrógeno sobre la reducción de DQO, sin variar la relación con Fe⁺².

Los niveles del diseño factorial 2² se describe en la tabla 12

Tabla 12: Diseño factorial 2² para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton en la región 2

Factor	Variable Codificada		Variable Natural	
	Nivel alto	Nivel Bajo	Nivel alto	Nivel bajo
R₁	1	-1	4,675	2,975
R₂	1	-1	0,854	1,336

La matriz experimental resultante se describe en la tabla 13.

Tabla 13: Matriz experimental para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton de la región 2 según diseño factorial 2²

Nº Experimento	Variable Codificada		Variable Natural	
	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺
5	-1	-1	2,975	0,850
6	1	-1	4,675	0,850
7	-1	1	2,975	1,336
8	1	1	4,675	1,336

- **Región 3**

La región 3 comprende una razón H₂O₂/DQO de un 40 a 100% del valor estequiométrico, y aun aumento en la razón H₂O₂/Fe³⁺ de un 40% y 100%, para analizar el efecto del hierro sobre la reducción de DQO

Los niveles del diseño factorial 2² se describen en la tabla 14.

Tabla 14: Diseño factorial 2² para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton en la región 3

Factor	Variable Codificada		Variable Natural	
	Nivel alto	Nivel Bajo	Nivel alto	Nivel bajo
R₁	1	-1	4,675	2,975
R₂	1	-1	1,821	1,336

La matriz experimental resultante es presentada en la tabla 15.

Tabla 15: Matriz experimental para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton de la región 3 según diseño factorial 2²

Nº Experimento	Variable Codificada		Variable Natural	
	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺
7	-1	-1	2,975	1,336
8	1	-1	4,675	1,366
9	-1	1	2,975	1,821
10	1	1	4,675	1,821

- **Región 4**

La región 4 comprende una razón H₂O₂/Fe³⁺ en nivel bajo de un 300% del valor estequiométrico y 380% del valor estequiométrico para el nivel alto, manteniendo constante la razón H₂O₂/DQO en 40 para analizar el efecto del hierro sobre la reducción de DQO.

Los niveles del diseño factorial 2² se describe en la tabla 16.

Tabla 16: Diseño factorial 2² para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton en la región 4

Factor	Variable Codificada		Variable Natural	
	Nivel alto	Nivel Bajo	Nivel alto	Nivel bajo
R₁	1	-1	4,675	2,975
R₂	1	-1	2,307	1,821

La matriz experimental resultante del diseño factorial para la región 4 se presenta en la tabla 17.

Tabla 17: Matriz experimental para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton de la región 4 según diseño factorial 2²

Nº Experimento	Variable Codificada		Variable Natural	
	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺
9	-1	-1	2,975	1,821
10	1	-1	4,675	1,821
11	-1	1	2,975	2,307
12	1	1	4,675	2,307

- Región 5**

La región 5 comprende un aumento en la razón, en comparación con la región 4, de H₂O₂/DQO alcanzando en nivel bajo un valor del 220% y para nivel alto un 300% del valor estequiométrico. Por otro lado también se aumentó el nivel bajo y alto de la razón H₂O₂/Fe³⁺, alcanzando un valor del 300% y 380%, respectivamente del valor estequiométrico.

Los niveles del diseño factorial 2² se describe en la tabla 18.

Tabla 18: Diseño factorial 2² para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton en la región 5

Factor	Variable Codificada		Variable Natural	
	Nivel alto	Nivel Bajo	Nivel alto	Nivel bajo
R₁	1	-1	6,375	4,675
R₂	1	-1	2,307	1,821

En la tabla 19 se presenta la matriz experimental resultante.

Tabla 19: Matriz experimental para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton de la región 5 según diseño factorial 2²

Nº Experimento	Variable Codificada		Variable Natural	
	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺
10	-1	-1	4,675	1,821
12	-1	1	4,675	2,307
13	1	-1	6,375	1,821
14	1	1	6,375	2,307

- Región 6**

La región 6 comprende un aumento, en comparación con la región 5, en el nivel bajo y alto de la razón H₂O₂/Fe³⁺ alcanzando un valor del 380% y 460%, respectivamente, del valor estequiométrico.

Tabla 20: Diseño factorial 2² para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton en la región 6

Factor	Variable Codificada		Variable Natural	
	Nivel alto	Nivel Bajo	Nivel alto	Nivel bajo
R₁	1	-1	4,675	2,975
R₂	1	-1	2,307	2,793

La matriz resultante del diseño factorial propuesta se presenta en la tabla 21.

Tabla 21: Matriz experimental para la remoción de DQO mediante oxidación Fenton de la región 7 según diseño factorial 2²

Nº Experimento	Variable Codificada		Variable Natural	
	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺
11	-1	-1	2,975	2,307
12	1	-1	4,675	2,793
15	-1	1	2,975	2,307
16	1	1	4,675	2,793

Las regiones de estudio se fijaron en base a investigaciones realizadas por otros autores. Pignatello (2009) encontró que la mayor eficiencia en remoción de carga orgánica se hallaba a pH 3.

Un estudio de la cinética de reacción para en la oxidación de residuos industriales con características similares a las provenientes de planta palatal de BASF Chile, (elevada DQO y baja o nula biodegradabilidad), realizado por Lucas (2009), encontraron que después de los 30 minutos de reacción, esta no mejoraba considerablemente la remoción de DQO en el efluente. También observaron que la mayor remoción de carga orgánica se encontraba a 30°C y un pH de 3.

Por otro lado Gulkaya (2006) encontró la importancia en la relación H₂O₂/Fe²⁺ en la eficiencia de remoción, mayores valores presentaron mejores eficiencias, sin embargo un aumento excesivo en la relación peróxido - hierro no aumento la remoción de DQO, más bien se observó una disminución en este parámetro.

Cada uno de las mediciones de DQO para los ensayos se realizó en triplicado.

- **Modelación.**

Para cada región se plantearon modelos de regresión lineal múltiple con 2 variables independientes (razón H₂O₂/DQO y razón H₂O₂/Fe³⁺), incluyendo el término interacción, expresado en la Ecuación 24:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad \text{Ecuación 24}$$

y : Remoción de DQO %

x_1 : Razón H₂O₂/DQO

x_2 : Razón H₂O₂/Fe²⁺

$x_1 x_2$: Interacción entre Razón H₂O₂/DQO y Razón H₂O₂/Fe²⁺

$\beta_0, \beta_1, \beta_2$: Coeficientes a predecir

Los parámetros de la Ecuación 24 se estimaron bajo el método de mínimos cuadrados detallado en Sección 3.2.6 y utilizando el software MATLAB versión R2013a.

- **Implementación en MATLAB.**

Para la obtención de los coeficientes de las ecuaciones planteadas y resolverlo en MATLAB es necesario la expresión de las observaciones experimentales en notación matricial, que resulta la Ecuación 25:

$$y = X\beta + \varepsilon \quad \text{Ecuación 25}$$

y : Vector de respuesta experimental

X : Matriz de x_i del modelo para las condiciones de cada experimento

β : Vector de los coeficientes de regresión

ε : Vector de los residuales o errores

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{n1} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{n2} \\ 1 & \vdots & \vdots & \ddots & x_{n3} \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} \end{bmatrix}$$

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \\ \varepsilon_1 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$$

Lo que se busca es el vector de los coeficientes de mínimos cuadrados $\hat{\beta}$ que minimice el residual (Ecuación 26):

$$r = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \varepsilon' \varepsilon = (y - X\beta)'(y - X\beta) \quad \text{Ecuación 26}$$

Puede ser expresado como la ecuación 27:

$$r = yy' - \beta' X' y' - y' X \beta + \beta' X' X \beta = y' y - 2\beta' X' y + \beta' X' X \beta \quad \text{Ecuación 27}$$

Aplicando el gradiente en Ecuación 30, resulta Ecuación 28:

$$\frac{\partial r}{\partial \beta} = -2X'y + 2X'X\hat{\beta} \quad \text{Ecuación 28}$$

Simplificando términos y multiplicando la ecuación 28 por la inversa XX' e obtiene finalmente $\hat{\beta}$, que es el vector de los coeficientes del modelo ajustado. (Ecuación 29)

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y \quad \text{Ecuación 29}$$

Capítulo 5: Resultados y Discusión

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización en el origen.

La producción de resinas en BASF Chile se distribuye de la siguiente manera: el 80% de la producción corresponde a resinas de poliéster, de las cuales el 70% pertenece a la familia Palatal® P4, el 20% a Palatal® A400 y el 10% restante a resina de poliéster ortoftálica/dicloropentadieno. Las aguas residuales generadas durante la producción de estas últimas, son tratadas como residuos sólidos, debido a sus características. En la figura 12 se presenta la producción de resinas.

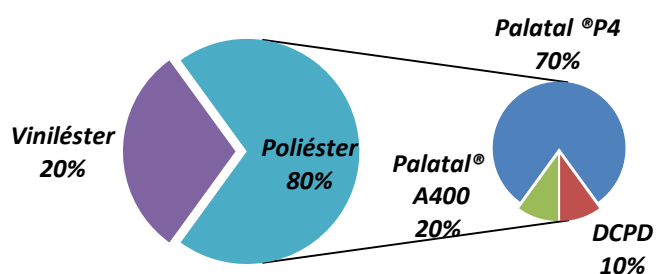


Figura 12: distribución en la producción de resinas de BASF Chile, Concón.

Fuente elaboración propia.

Considerando la distribución el producción, se estudió el comportamiento de la carga orgánica durante la producción de Palatal® P4, Palatal® A400.

La caracterización realizada a las aguas residuales generadas por la unidad productora de resinas, en la salida de la columna lavadora de gases C-116B presentaron los resultados mostrados en las tablas 22 y 23 para la temperatura de salida, demanda química de oxígeno y pH.

Históricamente, según las campañas de monitoreos realizada por BASF, la demanda química soluble observada corresponde al $94\% \pm 5\%$ de la DQO total.

Tabla 22: comportamiento carga orgánica durante producción Palatal® P4

Tiempo [h]	F _{agua} [m ³ /h]	pH	T _m °C	DQOs [mg/L]
0	0,2	3,27	21,5	1328
1	0,2	8,39	21,7	148
1,5	0,2	8,1	22,3	136
2	0,2	7,8	26,8	2482
4	0,2	3,7	32	17150
6	0,2	3,1	31	22233
8	0,2	3,1	30	24700
10	0,2	3	29	19375

Tabla 23: comportamiento carga orgánica durante producción Palatal® A400

Tiempo [h]	F agua [m³/h]	pH	Tm °C	DQOs [mg/L]
0	0,2	3,02	24,5	0
3	0,2	8,01	26,2	795
4,5	0,2	4,68	26,9	12
5	0,2	7,91	24	19233
9	0,2	4,4	28	8280
11	0,2	7,76	28	1127
13	0,2	8,68	28	980
14	0,2	8,72	22,2	12267
16	0,2	8,18	24	430
18	0,2	7,35	22,1	4967
20	0,2	2,18	32	2010
22	0,2	1,02	63	14335
30	0,2	1,28	53	8813
32	0,2	1,05	46	5175

En la figura 13 se presenta la demanda química de oxígeno para cada uno de los procesos. Se observa una mayor carga orgánica de los efluentes durante la producción de Palatal® P4.

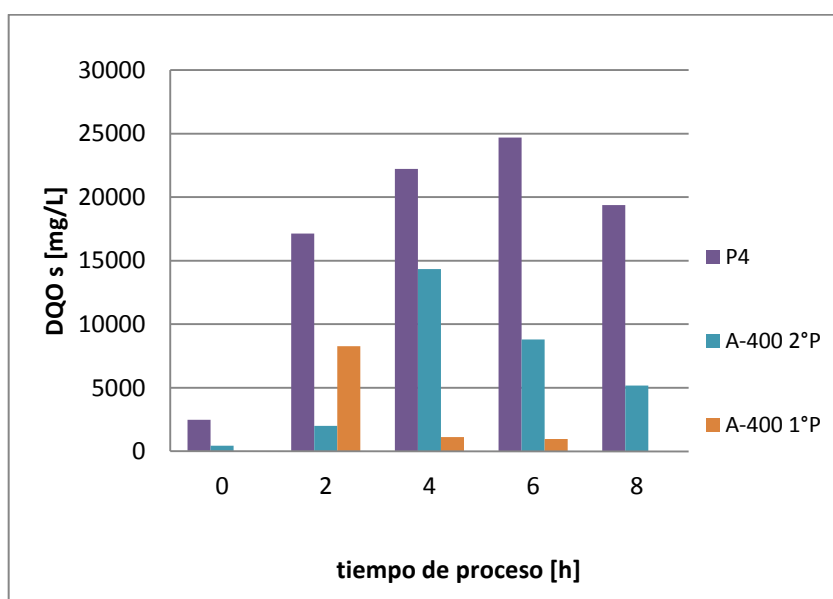


Figura 13: Comparación demanda química de oxígeno para producción de Palatal® P4 y A400.

Nota: la producción de Palatal® A400 se divide en 2 etapas.

Considerando que la mayor producción de la planta de resinas es Palatal® P4 y además, que éste posee una carga orgánica mayor a la generada durante la elaboración de otros productos, se decidió realizar las pruebas de tratabilidad a una muestra tomada directamente de la salida de la columna lavadora de gases, durante la fabricación de resina del tipo P4. Estos ensayos se describen a continuación.

5.2 Características del Ril utilizado en los estudio

Con el objetivo de determinar la disminución de la carga orgánica al final de cada ensayo y además para determinar el volumen de Ril que se agregó a cada ensayo, se determinó DQO_T, DQO_S, pH y concentración de sulfatos (SO₄⁻²) en la muestra. En la tabla 24 se presentan los resultados de la caracterización.

Tabla 24: Características del Ril utilizado en los ensayos de tratabilidad.

Parámetro	Valor
DQO _T	29,9±1,3 [g/L]
DQO _S	28,2±1,5 [g/L]
SO ₄ ⁻²	170,4±21,5 [mg/L]
pH	2,2±0,2

De la tabla podemos establecer que la relación DQO_S respecto a la DQO_T, corresponde a un 95%. Por otro lado la relación sulfatos DQO_T es de 1%, mucho menor al 10% máximo que se requiere para que exista inhibición por sulfatos en digestión anaerobia.

5.3 Biodegradabilidad anaerobia

En la figura 14 se observa la producción media de metano en cada uno de los reactores. El primer ensayo corresponde a la muestra de Ril mas inóculo, el segundo corresponde a la muestra más inóculo y cenizas a una de 50 [mg/L] de cenizas, el tercer ensayo corresponde a la muestra más inóculo y una concentración de ceniza de 100 [mg/L]. Por último el cuarto ensayo corresponde a la muestra de Ril más el inóculo acondicionado.

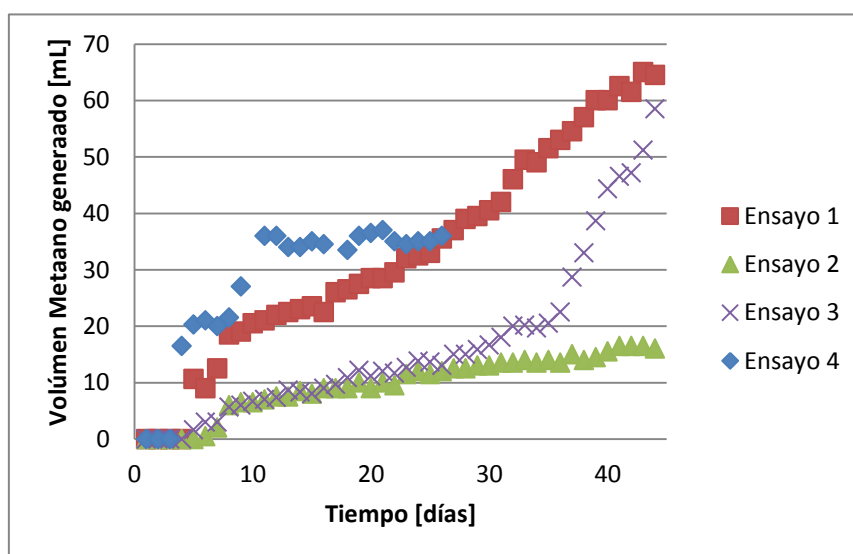


Figura 14: Volumen de metano generado durante digestión anaerobia del Ril proveniente de la columna lavadora de gases de planta de resinas de BASF Chile, fábrica Concón.

Nota: Ensayo 1: inóculo más Ril; Ensayo 2: inóculo más Ril más 50 [mg/L] de cenizas, Ensayo 3: inóculo más Ril más 100 [mg/L] de ceniza; Ensayo 4: Ril más inóculo acondicionado.

En la figura 14 se observa que el máximo volumen de metano generado es de 65 [mL], para un tiempo de digestión de 49 días, la que corresponde a la muestra tratada sin adición de cenizas, sin embargo al comparar la producción de metano de los reactores suplementados con cenizas se observa una disminución considerable en la generación de biogás. La diferencia más clara se observa al comparar el ensayo 1 con el 3, es este último el volumen de metano fue constante y menor en un 75% con respecto a la muestra sin suplementar. Lo contrario ocurre con el ensayo 3, al cual se adiciono una concentración mayor de cenizas, correspondiente a 100 [mg/L], ésta presentó una producción de 55 [mL], inferior solo en un 8% con respecto al ensayo sin ceniza.

También es posible observar que durante los primeros 25 días de digestión los ensayos 2 y 3 presentaron volúmenes similares de biogás, la diferencia ocurre pasado estos días, en que los microorganismos del ensayo 3 generan un mayor volumen de metano, alcanzando valores similares a los presentados por los microorganismos sin suplementación de cenizas. Los resultados de ambas concentraciones difieren de los estudios realizados por Montalvo *et al.* (2015) y Soto (2013), en los cuales al utilizar concentraciones de 50 y 100 [mg/L] respectivamente aumentaron la producción de metano en un 201% y 175% con respecto a sus ensayos sin suplemento. La baja producción de metano de los reactores a los que se adicionó cenizas, se puede deber a una inhibición generada por alguno de los micronutrientes presente en esta. Sin embargo los microorganismos del ensayo 3 lograron adaptarse al medio y aumentar la producción de biogás después de 25 días expuestos a los micronutrientes presentes en las cenizas, no así con los microorganismos del ensayo 2.

Por otro lado el ensayo con microorganismos acondicionados presento producción de metano total igual al ensayo 1, si se compara el mismo tiempo de digestión. Los microorganismos acondicionados tardaron un menor tiempo en producir la misma cantidad de metano que el primer ensayo. No obstante el último ensayo realizado no logro el mismo volumen total de biogás producido por el primero, debido a que el último ensayo presento una producción de metano constante por un periodo extenso de tiempo, de modo que se decidió dar término a la digestión aproximadamente 20 días antes que el primer ensayo.

En la tabla 25 se presentan los valores máximos de biodegradabilidad, para todos los ensayos realizados.

Tabla 25: Valores de biodegradabilidad máxima alcanzado por los ensayos anaerobios.

Ensayo		Biodegradabilidad máxima
1	Inóculo + muestra	1 %
2	Inóculo + muestra + 50 [mg/L] cenizas	26%
3	Inóculo + muestra + 100 [mg/L] cenizas	28%
4	Inóculo acondicionado + muestra	0%

Los valores de biodegradabilidad son menores a los esperados, especialmente para los ensayos a los cuales se suplemento con ceniza, ya que estudios realizados con el mismo tipo de fuente de minerales de traza,

incluso a una misma concentración (100 [mg/L]), incrementaron la biodegradabilidad en un 54%, con respecto a la biodegradabilidad obtenida con Ril puro (Soto, 2013). No es posible comparar la biodegradabilidad entre los cuatro ensayos, ya que los resultados de éste parámetro no son concluyentes, principalmente por que se presentan incongruencias con respecto a la producción de metano. Estas diferencias son visibles al comparar la biodegradabilidad y producción de metano del ensayo 3 con la producción de metano y biodegradabilidad del primer ensayo, en la cuales presentan una mayor generación de biogás el primer ensayo que el tercero, por el contrario a lo que ocurre con la biodegradabilidad, en donde el tercer ensayo presenta una biodegradabilidad superior.

Estas incongruencias pueden deberse a principalmente a la metodología empleada para la determinación de la biodegradabilidad anaerobia, actualmente existe un procedimiento descrito por Angelidaki *et al.* (2009) denominado prueba de potencial de bio – metano, BMP sigla en inglés para “*Bio - Methane Potential*”, en el define un procedimiento estándar y unificado para la determinación de biodegradabilidad anaerobia, este procedimiento ya ha sido empleado por varios investigadores teniendo buenos resultados en su implementación (Esposito *et al.*, 2012).

5.4 Biodegradabilidad aerobia.

Se determinó la biodegradabilidad aerobia máxima de acuerdo a la ecuación 1. Los resultados se presentan en la figura 15. Se observa que alcanza una degradación máxima del 51%, lográndose la biodegradabilidad máxima al séptimo día de tratamiento *batch*.

El comportamiento del pH para los tres reactores se presenta en la figura 16.

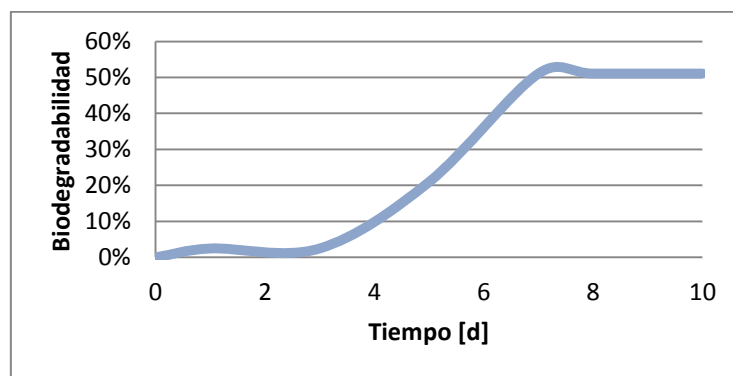


Figura 15: gráfico de biodegradabilidad aerobia máxima

La experiencia confirma que la degradación aerobia ocurre sin la necesidad de adicionar nutrientes al reactor, sin embargo éste valor podría haber sido superior con la adición de los nutrientes necesarios, como fósforo y nitrógeno. Por otro lado el pH de la degradación está dentro de los valores permitidos por la norma vigente (pH entre 5,5 y 9) por lo cual no hay necesidad de agregar regulador de pH.

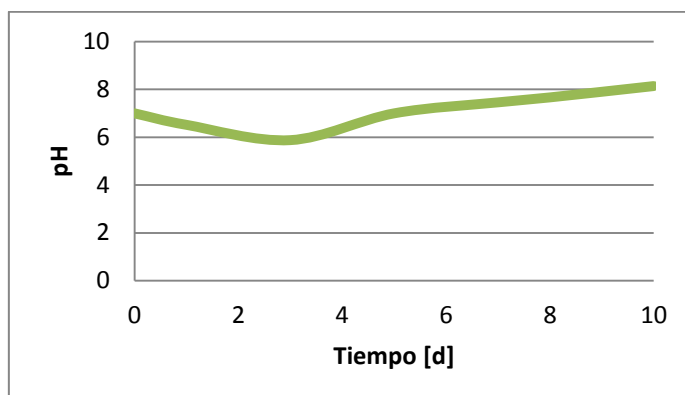


Figura 16: pH registrado durante el ensayo de biodegradabilidad aerobia

Una biodegradabilidad buena para este tipo de ensayo esta entre el 80 y 95% de remoción de DQO, sin embargo considerando que los lodos no provienen de una planta de tratamiento de Riles, sino que de una planta de tratamiento de aguas servidas, hacen que el 51% de biodegradabilidad máxima obtenida puede considerarse como un resultado relativamente bueno. La biodegradabilidad obtenida puede deberse a que los microorganismos presentes en el lodo aerobio, se encuentran relativamente adaptados a efluentes complejos, ya que desde hace un tiempo, parte de las aguas residuales tratadas en PTR (30%) son enviados directamente a la planta de tratamiento de aguas servidas (PTAS), obteniendo porcentajes de remoción de DQO del 91%.

Con respecto a la alta acidez de los residuos líquidos de la planta de resinas, éste se soluciona mediante la implementación de un tratamiento previo de neutralización con hidróxido de sodio.

5.5 Oxidación Fenton

En la tabla 26 se presentan los resultados de cada uno de los experimentos, descritos en la sección 4.3.

Tabla 26: Remoción porcentual de DQO para cada uno de los experimentos y sus réplicas.

Experimento	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	M ₁	M ₂	M ₃
1	2,13	0,61	14,1%	17,6%	13,0%
2	1,28	0,36	10,7%	22,2%	16,4%
3	1,28	0,85	27,9%	32,5%	38,3%
4	2,98	0,36	4,9%	6,1%	4,9%
5	2,98	0,85	45,2%	40,6%	44,0%
6	4,68	0,85	31,4%	34,8%	34,8%
7	2,98	1,34	48,6%	32,5%	39,4%
8	4,68	1,34	59,0%	53,2%	64,7%
9	2,98	1,82	60,1%	61,3%	60,1%
10	4,68	1,82	73,9%	72,8%	75,1%
11	2,98	2,31	70,5%	70,5%	71,6%
12	4,68	2,31	59,0%	61,3%	50,9%
13	6,38	1,82	33,8%	30,6%	28,4%
14	6,38	2,31	86,8%	87,9%	84,6%

Tabla 26: Continuación.

Experimento	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	M ₁	M ₂	M ₃
15	2,98	2,79	68,4%	68,4%	68,4%
16	4,68	2,79	70,6%	82,5%	77,1%

Nota: M1, M2 y M3 corresponden a replica 1, replica 2 y replica 3 respectivamente.

El detalle de las concentraciones de iniciales y finales de DQO, como también las concentraciones H₂O₂, FeSO₄, utilizadas para cada uno de los experimentos se encuentra en el Anexo 7.

En Tabla 27 se presentan parámetros estadísticos y se calculan además el límite superior y límite inferior del intervalo de confianza para los resultados obtenidos. Se utilizó la distribución *t- student* (Anexo 9) con una significancia de un 5%.

Tabla 27: Parámetros estadísticos obtenidos para cada uno de los experimento.

Experimento	H ₂ O ₂ /DQO	H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	Remoción DQO Promedio	D.E	M.E	L.I	L.S
1	2,13	0,61	14,9%	2,4%	1,6%	12,5%	17,3%
2	1,28	0,36	16,4%	5,7%	3,9%	10,7%	22,2%
3	1,28	0,85	32,9%	5,2%	3,6%	27,7%	38,1%
4	2,98	0,36	5,3%	0,7%	0,5%	4,7%	6,0%
5	2,98	0,85	43,3%	2,4%	1,6%	40,9%	45,6%
6	4,68	0,85	33,7%	2,0%	1,4%	31,7%	35,7%
7	2,98	1,34	40,2%	8,1%	5,5%	32,1%	48,3%
8	4,68	1,34	59,0%	5,7%	3,9%	53,2%	64,7%
9	2,98	1,82	60,5%	0,7%	0,5%	59,8%	61,2%
10	4,68	1,82	73,9%	1,1%	0,8%	72,8%	75,1%
11	2,98	2,31	70,8%	0,7%	0,5%	70,2%	71,5%
12	4,68	2,31	57,0%	5,4%	3,7%	51,6%	62,5%
13	6,38	1,82	30,9%	2,7%	1,9%	28,2%	33,6%
14	6,38	2,31	86,4%	1,7%	1,1%	84,8%	88,1%
15	2,98	2,79	68,4%	0,0%	0,0%	68,4%	68,4%
16	4,68	2,79	76,7%	6,0%	4,1%	70,8%	82,7%

Nota, D.E.= Desviación Estándar, M.E.=Margen de Error, L.S.=Límite Superior L.I.=Límite Inferior.

En general, es posible apreciar que un aumento en la razón de peróxido hierro aumenta la eficiencia de la oxidación. Estos resultados son esperables, ya que al aumentar ésta relación se generan mayor cantidad de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), los cuales son los responsables de oxidar los compuestos orgánicos presente en el Ril. También es posible visualizar que un aumento en la relación H₂O₂/Fe²⁺, no es suficiente si no se aumenta la relación peróxido – DQO, como se aprecia en el experimento 16, cuyas razón de H₂O₂/Fe²⁺, es mayor a la del experimento 14, pero la degradación obtenida es menor y solo logra un 76,7% en comparación con el experimento 14, en el cual la razón H₂O₂/DQO es mayor al igual que la remoción de carga orgánica obtenida.

Se observa que la relación estequiométrica entre la carga orgánica y el peróxido de hidrógeno no es suficiente para logra buenos resultados de remoción para este Ril en específico. Por lo que es necesario un

aumento de esta relación un 300% para conseguir una remoción de DQO, como la obtenida en el experimento 14, cuya razón de H_2O_2/DQO es de 6,4 y una razón de 2,3 de H_2O_2/Fe^{2+} , alcanzando una remoción del $86,4 \pm 1,7\%$. Este experimento (14) está incluido dentro de la región 5 descrita en 4.3, para el cual se presenta el modelo empírico.

5.5.1 Modelo empírico

Según lo descrito en 4.3, en la tabla 28 se presentan los parámetros obtenidos mediante regresión.

Los coeficientes que entregan valores negativos para los modelos propuestos, indican que la variable asociada a este coeficiente, afecta de manera negativa al modelo, es decir, generan una disminución en la remoción de DQO.

Tabla 28: Coeficientes e intervalos de confianza para modelo de regresión lineal de cada una de las regiones estudiadas, según diseño factorial 2²

Región	H ₂ O ₂ /DQO						H ₂ O ₂ /Fe ⁺²			Interacción		
	Est.	β ₀ L.I	L.S	Est	β ₁ L.I	L.S	Est	β ₂ L.I	L.S	Est	β ₁₂ L.I	L.S
1	24,5	21,8	27,1	-0,2	-2,9	2,5	13,6	10,9	16,3	5,4	2,7	8,04
2	44,0	40,0	48,0	23,0	19,0	27,0	5,6	1,6	9,5	7,1	3,1	11,08
3	58,4	55,1	61,7	8,1	4,8	11,3	8,8	5,6	12,1	-1,3	-4,6	1,93
4	65,6	63,7	67,4	0,1	-1,8	1,9	-1,6	-3,5	0,2	-6,8	-8,7	-4,96
5	62,2	60,2	64,3	-3,3	-5,3	-1,2	9,8	7,8	11,9	18,2	16,2	20,28
6	67,4	65,6	69,3	-2,2	-4,0	-0,4	4,2	2,3	6,0	5,4	3,6	7,24

Nota: Est; parámetro estimado; L.I: límite inferior; L.S: Límite Superior. Parámetros expresados en variables codificadas.

También es posible observar que para la región 1 el efecto de la razón H_2O_2/DQO , no es significativo ya que contiene el valor cero en su índice de confianza, lo que se comprueba con el valor bajo de F_0 y valor p mayor al valor de significancia (α), obtenido del análisis de varianza del Anexo 8. Lo mismo ocurre para la región 3 en el efecto de interacción y en la región 4 en el efecto de las razones 1 y 2 (H_2O_2/DQO y H_2O_2/Fe^{2+}).

Por otro lado si analizamos las regiones 2 y 6, estas no presentan inconveniente con respecto a los coeficientes del modelo, ya que según la tabla 28 todos los coeficientes de ambas regiones son significativos. Sin embargo si analizamos el análisis de varianza del Anexo 8, específicamente la tabla 36 y 39, para la región 2, para el efecto en la razón de H_2O_2/DQO , encontramos un valor " p " de 0,87, el cual es mayor al valor de significancia (0,05), lo mismo ocurre con el valor F_0 (0,87) el que es menor al valor crítico (5,32). De la misma manera si analizamos la región 6, en este caso el efecto en la interacción presenta un valor " p " 0,27 y el F_0 de 1,39. Por lo que para ambas regiones encontramos que existe un efecto no significativo.

Considerando todo lo mencionado anteriormente y que además se encuentran los mejores resultados de remoción de carga orgánica, la región a la cual se verificara la adecuación del modelo y se representará gráficamente será la región 5.

5.5.2 Región 5.

En base a este análisis el modelo de regresión propuesto en la región 5 es de primer orden, que expresado en variables codificadas resulta la Ecuación 30.

$$\hat{y} = 62,2 - 3,3x_1 + 9,8x_2 + 18,2x_1x_2 \quad \text{Ecuación 30}$$

Dónde:

- $\hat{y}$: Remoción de DQO ajustada %
- x_1 : Razón H_2O_2 /DQO [-]
- x_2 : Razón H_2O_2 /Fe²⁺ [-]
- x_1x_2 : Interacción entre razón H_2O_2 /DQO y H_2O_2 /Fe²⁺ [-]

En esta región el efecto la razón H_2O_2 /Fe²⁺ y la interacción generan un efecto positivo en la eficiencia de la oxidación, por el contrario a lo que ocurre con la razón H_2O_2 /DQO, el cual afecta de manera negativa la remoción de DQO. Sin embargo el efecto que influye de mayor manera en el modelo es la interacción de las razones, lo que es esperable, debido a que sin importar la cantidad de peróxido que se agregue al Ril, si no va acompañado del catalizador de Hierro, encargado de generar los radicales responsables de la oxidación, según el estudio realizado por Gulkaya *et al.* (2006), en el cual analiza la importancia en la razón H_2O_2 /Fe²⁺ en la oxidación Fenton, obtiene mejoras en la remoción de DQO de 40% a 95%, solo incrementando aproximadamente 5 veces esta relación y manteniendo la razón H_2O_2 /DQO constante. También observo que al aumenta la razón H_2O_2 /DQO a razón H_2O_2 /Fe²⁺ constante, aumentó la remoción, hasta cierto límite y a pesar de que se aumentó la aún más cantidad de peróxido, la remoción no mejoró. Comprobando lo que predice el modelo, el efecto que posee mayor importancia es la interacción entre las razones H_2O_2 /DQO y H_2O_2 /Fe²⁺.

En la tabla 29 se presenta el análisis de varianza para la región 5.

Tabla 29: Análisis de varianza de los resultados experimentales obtenidos para la región 5, para diseño factorial 2².

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>F</i>	<i>Valor p</i>	<i>F_c</i>
H₂O₂/DQO	138,6	1	138,6	13,54	0,0	5,32
H₂O₂/Fe²⁺	1121,3	1	1121,3	109,49	0,0	5,32
Interacción	3929,5	1	3929,5	383,67	0,0	5,32
Error	82,0	8	10,2			
Total	5271,4	11				

Nota: En el Anexo 8 se presentan los análisis de varianza para cada una de las demás regiones.

se observa en la tabla que los "valores p " de cada uno de los efectos es cero, además los valores de F observado son mucho mayores a los valores críticos, por lo que podemos concluir que todos los efectos son significativos, corroborando el modelo propuesto para esta región y lo descrito por los autores Gulkaya *et al.* (2009), sobre la relación H_2O_2/DQO y H_2O_2/Fe^{2+}

5.5.3 Verificación adecuación modelo

Gráfica de probabilidad normal de los residuales:

En la Figura 17 se presenta la gráfica de probabilidad normal de los residuales para la región 5. En ella se observa que los residuos se ajustan una distribución normal, al encontrarse cercanos a la recta de regresión lineal.

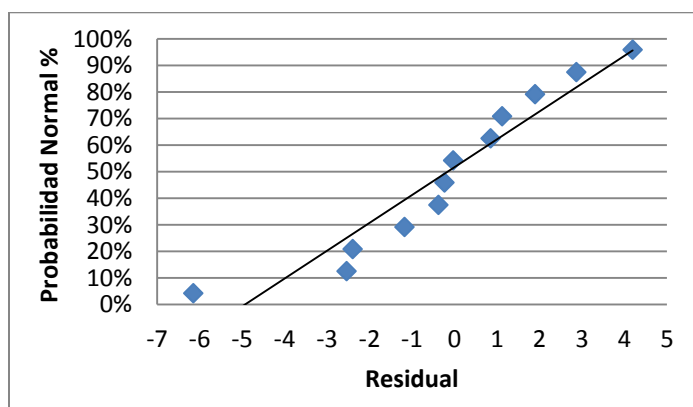


Figura 17: Gráfico de normalidad de los residuales para modelo de regresión en región 5

Gráfica de los residuales contra valores ajustados:

A partir de la gráfica en la figura 18, se observa que no existen valores atípicos al no sobrepasarse el límite de ± 3 y tampoco se observa la presencia de un patrón.

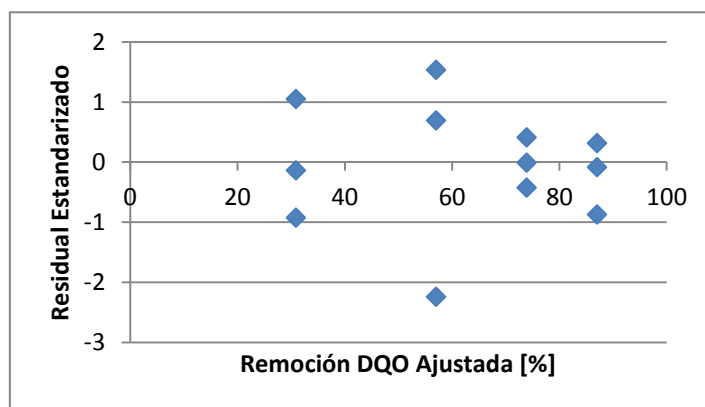


Figura 18: Gráfico de los residuales contra los valores ajustados por modelo de regresión en región 5

5.5.4 R^2 y R^2 Ajustada

Los valores de estos coeficientes se presentan en tabla 30, y muestran un buen ajuste del modelo, en general el R^2 ajustada disminuye en comparación con el R^2 si se agregarán términos no significativos (Montgomeri, 2002), la diferencia entre los dos coeficientes es mínima, por lo que podemos asumir que los valores obtenidos para las variables se ajustan bastante bien al modelo lineal propuesto.

Tabla 30: Valores de R^2 y R^2 Ajustada obtenidos para modelo de regresión lineal en la región 5.

Coefficiente	Valor
R^2	0,99
R^2 Ajustada	0,98

5.5.5 Representación gráfica del modelo.

En las figura 19 y 20 se presentan la superficie de respuesta y gráfico de contorno obtenidos para el modelo en la región 5 según diseño factorial 2^2 . En las gráficas mencionadas se observa una disminución en la eficiencia de la oxidación conforme disminuye la cantidad de Fe^{2+} y H_2O_2 .

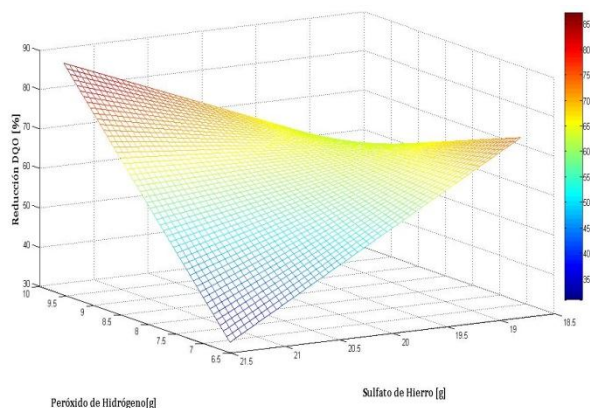


Figura 19: Superficie de respuesta para la Región 5, obtenido mediante un modelo de regresión lineal para un diseño factorial 2^2

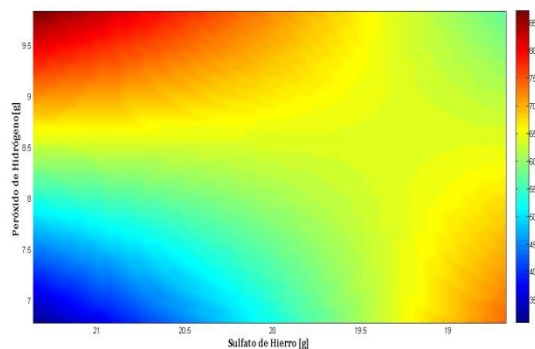


Figura 20: Gráfico de contorno de superficie de respuesta para la Región 5, obtenido mediante un modelo de regresión lineal para un diseño factorial 2^2 .

La mayor remoción se obtuvo con este tratamiento, alcanzando un 86% de reducción de DQO. Las características ácidas del Ril hacen que la reacción de oxidación se lleve a cabo en las condiciones óptimas de acidez, lo mismo ocurre con la temperatura.

El sulfato de hierro cumple un papel fundamental en la reacción, ya que actúa como catalizador, generando radicales hidroxilo, encargados de la oxidación. El modelo propuesto para la región 5, se adapta de muy buena manera a los datos obtenidos. En este modelo se aprecia el efecto negativo que tiene sobre la respuesta la relación H_2O_2/DQO , sin embargo la interacción de ambos efectos produce un efecto positivo en la remoción de DQO. Lo que comprueba que el peróxido de hidrógeno por sí solo no disminuye la carga orgánica. El producto de la reacción es un residuo líquido

Por otro lado el proceso no se estudió por completo, la segunda etapa del tratamiento implica una neutralización y posterior floculación –sedimentación que reduce aún más la carga orgánica presente en el Ril (Bautista *et al.*, 2008).

5.6 Estimación de costos

Se realizó una estimación de costos para los dos ensayos que presentaron mejores resultados con respecto a la disminución de DQO, Fenton y biodegradabilidad aerobia.

Considerando que BASF Concón posee una planta de tratamiento de aguas servidas, en la cual se tratan el 30% de los efluentes totales que provienen de la PTR, lo que implica, existen microorganismos aerobios adaptados a condiciones ambientales, en las cuales están presentes residuos líquidos industriales. Además teniendo en cuenta que existe un plan de expansión para la PTAS, no existiría problema en enviar directamente los Riles proveniente de la unidad productora de resinas a esta planta, previo tratamiento de neutralización, debido a las características ácidas de este efluente. Es por esto, que para la opción de tratamiento aerobio se considera solo un tanque de neutralización, con agitación y control de pH.

Por el contrario, al considerar un tratamiento de oxidación Fenton, hay que considerar en la planta la instalación de una del sistema completo, con todos los costos asociados que esto implica.

5.6.1 Estimación de costos implementación tanque de neutralización.

Previo a la estimación de costos, es necesario evaluar el impacto (teórico) que generaría la carga orgánica de la planta de resinas en el sistema aerobio existente. Para esto se realizó un balance de carga orgánica descrito en el Anexo 10, el cual estima que el nuevo caudal que ingresarían a la PTAS, alcanzaría una DQO de 1023 [mg/L]. Por otro lado si se consideran los actuales parámetros de operación de la planta, el efluente alcanzaría una DQO de 294 [mg/L], lo que corresponde a una remoción aproximada del 76% de

DQO. Con respecto a los sólidos suspendidos totales, estos se mantendrían constantes, debido a que la concentración de sólidos es despreciable en los Riles proveniente de Palatal.

El tanque de neutralización debe tener a lo menos una capacidad de 3 m³, para poder tratar el caudal generado por Palatal, este además debe poseer un sistema de control de pH con NaOH y un agitador de potencia 120 W y 52 cm de diámetro. En el Anexo 11 se describe con más detalle los caudales a tratar y el diseño del estanque.

El total de inversión considera un 20% de costos adicionales, (Peters *and* Timmerhaus, 1991) incluyendo instalación, *piping*, etc., además de dos bombas centrífugas para transportar el fluido. El costo de inversión corresponde a USD\$12.395, mientras que el de operación es de USD\$ 50, en la tabla 31 se detallan los costos inversión y operación. En los costos de operación no se consideró el consumo de NaOH, ya que este insumo ya existe en planta, además el volumen utilizado es despreciable a lo consumido por BASF Concón.

El estanque para neutralización se consideró con revestimiento de fibra de vidrio por las características ácidas del Ril.

Tabla 31: Estimación de inversión para opción de tratamiento Aerobio y costos operacionales.

Equipos	cantidad		Costo USD		Costo CL
Estanque con agitación	1	\$	10.000	\$	6.646.000
Control pH	1	\$	289	\$	192.069
Bombas centrífugas	2	\$	40	\$	53.168
Total		\$	10.329	\$	6.864.653
costos adicionales		\$	2.066	\$	1.372.931
Inversión Total		\$	12.395	\$	6.864.653
Cosos operacionales		\$	51	\$	34.440

Nota: Estimación de costos en pesos (CL) en base a dólar observado octubre 2016,

Fuente: Valores dólar observado según SII, 2016

5.6.2 Estimación costos implementación oxidación Fenton.

En base a las concentraciones de FeSO₄ y H₂O₂ determinados en 5.5 se estimaron los costos para la instalación de un reactor agitado con control de pH y un sedimentador. A esto se le sumo los costos de dos bombas centrífugas para transportar el fluido y una bomba periférica.

El total de inversión considera un 20% de costos adicionales, (Peters *and* Timmerhaus, 1991) incluyendo instalación, *piping*, etc. El costo de inversión corresponde a USD\$132.884, mientras que el de operación es de USD\$ 2.369, en la tabla 32 se detallan los costos inversión y operación, en la tabla 31 se detallan la inversión y costos de operación. En estos últimos se consideró las cantidades de reactivos Fenton, no así, el consumo de NaOH, ya que este insumo ya existe en planta, además el volumen utilizado es despreciable a lo consumido por BASF Concón.

El estanque para neutralización se consideró con revestimiento de fibra de vidrio por las características ácidas del Ril.

Tabla 32: Estimación de Inversión y costos operacionales para el tratamiento de Riles mediante oxidación Fenton.

Equipos	Cantidad		Costo USD\$	Costo CL
Reactor con agitación	1	\$	50.000	\$ 33.230.000
Control pH	1	\$	289	\$ 192.069
Sedimentador	1	\$	10.000	\$ 6.646.000
Bombas centrífuga	2	\$	80	\$ 53.168
bomba periférica	1	\$	33	\$ 21.932
Total Equipos		\$	60.402	\$ 40.143.169
Costos adicionales		\$	12.080	\$ 8.028.634
Total Inversión		\$	132.884	\$ 88.314.972
Costos operacionales		\$	2.369	\$ 1.574.438

Nota: Nota: Estimación de costos en pesos (CL) en base a dólar observado octubre 2016,

Fuente: Valores dólar observado según SII, 2016

Se realizó una estimación de costos para las dos mejores opciones de tratamientos, la primera es la implementación del proceso de oxidación Fenton y un estanque de neutralización para acoplarlo al sistema aerobio presente en la planta PTAS de BASF Chile, Concón.

Aunque se obtiene una excelente disminución de DQO para la oxidación Fenton, el caudal a tratar no justifica la inversión para la implementación de un sistema de tratamiento químico, como lo es Fenton. En cambio la instalación de un estanque pequeño para la neutralización de los efluentes y posterior tratamiento aerobio en la misma planta de tratamiento de BASF, es la solución más factible a la problemática planteada, ya que además de disminuir la carga orgánica presente en el Ril, implica un costo mínimo de inversión y operación, evitando que el efluente sea enviado a un tratamiento primario que no entrega ningún beneficio con respecto a la disminución de contaminantes.

Capítulo 6: Conclusiones y Recomendaciones

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

El ensayo de tratabilidad anaerobio presento inconsistencias entre el cálculo de biodegradabilidad y la producción de metano durante el ensayo. El reactor en el cual solo se adicionó Ril sin suplemento de cenizas volantes (ensayo 1) presento mayor producción de biogás, que los suplementados con diferentes concentraciones de cenizas, claramente la presencia de alguno de los componentes en la cenizas provoco inhibición. Sin embargo los microorganismos expuestos a una mayor concentración elementos de traza lograron adaptarse al medio y lograr una producción de metano similar al ensayo sin suplemento. Con respecto a la utilización del inóculo adaptado, este logró volúmenes de metano similares al ensayo 1, en un menor tiempo de digestión. Las inconsistencias entre los resultados demuestran que la metodología implementada no fue la mejor.

El ensayo de biodegradabilidad aerobio con lodos activos de la PTAS de BASF Chile planta Concón alcanzó un 51% de remoción de carga orgánica con un pH estable que está dentro de los valores establecidos por la norma. Por otro lado, el tratamiento de oxidación química alcanzó una disminución de carga orgánica del 86%, sin la necesidad de acidificar el Ril, ya que por sus características éste posee un pH promedio de $2,2 \pm 0,2$. De los tres tratamientos propuestos dos presentaron buenos resultados, sin embargo uno de ellos es el más factible de implementar en la planta, debido a que existen las instalaciones para un tratamiento aerobio y solo se requeriría de un sistema de neutralización para evitar los Riles de la unidad productora de resinas a la PTAS de la misma planta.

El efecto que tendría en la PTAS seleccionar un tratamiento aerobio, para la disminución de carga orgánica de los residuos generados por Palatal, comprendería solo un aumento mínimo en el caudal y un incremento en la carga orgánica del 28% a la tratada normalmente, mientras que la eficiencia de remoción disminuiría del 91% al 76%.

La implementación de un sistema de tratamiento mediante oxidación Fenton implica una inversión de 132.000 dólares con un costo de operación de 2.369 dólares. Por el contrario, instalar un pre tratamiento para neutralizar y tratar los efluentes mediante un sistema biológico requerirá de aproximadamente 12.395 dólares de inversión y un costo mensual de operación 50 dólares. La opción más económica tratar los Riles de Palatal en la planta de aguas servidas de la fábrica Concón implica la instalación de un estanque revestido con agitación y control de pH.

6.2 Recomendaciones

Para mejorar los resultados de biodegradabilidad anaerobia se recomienda considerara la opción de realizar una nueva experiencia en la cual se utilice una metodología diferente para la biodegradabilidad anaerobia. Una buena opción sería utilizar la prueba de potencial de bio – metano (BMP), en donde se entrega u procedimiento estándar para la determinación de biodegradabilidad anaerobia (Angelidaki *et al.*, 2009).

Con la finalidad de obtener mejores resultados de biodegradabilidad aerobia es necesario evaluar realizar nuevamente el ensayo, pero esta vez añadiendo fuentes de nutrientes de fósforo y nitrógeno. Además, se recomienda estudiar el verdadero impacto que genera el vertimiento de los Riles provenientes de la etapa de lavado de gases de la planta Palatal a la PTAS, para esto se requiere del montaje de un reactor a escala laboratorio, con la finalidad de establecer los parámetros cinéticos y de operación que controlan el proceso.

Estudiar el efecto en la remoción de DQO en la etapa de Coagulación - floculación para oxidación Fenton, ya que³ según Bautista *et al.* (2008), en esta etapa se disminuye aún más la carga orgánica de los Riles, todo esto en conjunto con el estudio una región en la que se logre optimizar la remoción de DQO con mínima concentraciones de reactivos, para disminuir los costos operacionales.

Capítulo 7: Referencias

7 REFERENCIAS

- Aliaga Sinarte, Sonia. 2010. Aplicación del proceso Fenton y coagulación - floculación para regeneración de aguas depuradas. Proyecto fin de carrera para optar al título de ingeniero industrial. Escuela universitaria de ingeniería técnica Industrial de Zaragoza, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.
- Angelidaki I., Alves L., Bolzonella D., Borzacconi L., Campos J., Guwy A., Kalyuzhnyi S., Jenicek P., Van Lier J. 2009. Defining the biomethane potential: proposed protocol for batch assays. *Water Science & Technology*, 59, 929 - 934.
- Arancibia Martínez, Patricia Alejandra. 2010. Factibilidad técnica y económica de alternativas de tratamiento para reducir la materia orgánica de los Riles de BASF Chile S.A., Planta Quintero. Memoria de titulación para optar al título de Ingeniero Civil Químico. Valparaíso. UTFSM, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
- Bautista P., Mohedano A., Casas J., Zazo J y Rodríguez J. 2008. Review Anoverview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, p. 1323-1338.
- Chávez G., Sandoval L., Ramírez E., Cardoso L., Escalante V., Tomasini A. 2009. Operación y mantenimiento de plantas de tratamiento de lodos activados, de Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. [En línea]. Acceso el 13 noviembre 2016. Disponible en: http://virtual.cocef.org/discos_documentos_consultores/Disco_398/Lodos_activados_7ta_ED.pdf.
- Contreras Avendaño, Francisca Constanza. 2016. Modelamiento y Optimización de la Recuperación de Fósforo mediante Cristalización de Estruvita en Agua Residual Semi-Sintética de Purines de Cerdo. Memoria de titulación para optar al título de Ingeniero Civil Químico. Valparaíso. UTFSM, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
- BASF. BASF en Chile [En línea]. Acceso: 09 Febrero 2016. Disponible en: <https://www.basf.com/cl/es/company/career/why-join-basf/BASF-en-Chile.html>
- BASF. Resinas de poliéster [En línea]. Acceso: 10 Febrero 2016. Disponible en: <https://www.basf.com/cl/es/products-and-industries/resinas-de-viniléster-y-poliester-no-saturadas/resina-poliester.html>.
- BASF Group. Procedimiento para la producción de resinas de poliéster y viniléster de BASF Chile S.A. Fábrica Concón [Intranet]
- BASF Group. *Requirements for Water Risk Assessments for BASF Group*. [Intranet BASF]
- BASF Group. Informe Operación, mantenimiento y desarrollo del sistema de Tratamiento de Aguas Residuales de BASF Chile S.A. Fábrica Concón, mayo 2016. [Intranet BASF]
- BASF Group. Informe Resultados Monitoreo Riles Palatal 2016. [Intranet BASF]
- Decreto Supremo 609. República de Chile, Ministerio de Obras Públicas. Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado. 1998.
- De Lemos A. 2007. *Anaerobic Reactors*. Londres: IWA Publishing. 4° ed. Cap 2: Principles of anaerobic digestion. pp: 32 - 34.
- Días-Báez, M.; Espitia, S. Molina, F. 2002 *Digestión Anaerobia una Aproximación a la Tecnología*. unbiblibros. Bogotá, Colombia.
- Eckenfelder W. Wesley. 1993. "Industrial water pollution control", 2° ed. cap. 3: pre and primary treatment, p 53.
- Ferrero F. 2000. Oxidative degradation of dyes and surfactant in the Fenton and photo-Fenton treatment of dye house effluents. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 116, pp. 148-153.

- González Segura, Manuel Antonio. 2013. Evaluación del Riesgo y Desarrollo del Concepto de Protección del Agua para la Industria Química y su Desarrollo Sustentable. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico. Valparaíso. UTFSM, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
- Gulkaya I., Surucu G., Dilek F. 2006. Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Material*, 113, pp. 763 - 769.
- Ince O., KasaInce B., Yenigun O. 2001. Determination of potential methane production capacity of a granular sludge from a pilot-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor using a specific methanogenic activity test. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 76, pp 573 - 578.
- Kang Y., Hwang K. 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process. *ElsevierScienceLtd*, 34, pp.2786-2790
- Kuehl Robert O. 2001. Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones. México: Thomson.
- Laboratorio de Riles. 2016. Protocol de trabajo. Valparaíso. UTFSM, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. pp 14-15-
- Lucas M., Peres J. 2009. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168, pp. 1253-1259.
- Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J., & Brock, T. D. 1997. Brock biology of microorganisms. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- Metcalf, Eddy Incorporated. 1998. Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización. Barcelona: McGraw-Hill.
- Montalvo y Guerrero (2003). Tratamiento Anaerobio de Residuos Sólidos. Ediciones Universidad Técnica Federico Santa María. Chile.
- Montgomeri, D. C., 2002. Diseño y análisis de experimentos. México: Limusa Wiley. Cap. 6: Diseño factorial, p. 218.
- Neyens E., Baeyens J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* , 98, p. 33-50.
- Pignatello J., Oliveros E. y MacKay A. 2007. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, pp. 1-84.
- Rivas F., Beltrán F., Gimeno O. y Frades J. 2001. Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Fenton's Reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , 49, pp. 1873-1880.
- Rodríguez J. 2014. Tratamiento anaerobio de aguas residuales. Universidad el Valle. Cali - Colombia [En línea]. Acceso: 15 octubre 2016. Disponible en: <http://www.ingenieroambiental.com/4014/tratamiento545.pdf>
- Sheng H. L. y Cho C. L. 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Elsevier Science*, 31, pp 2050 - 2056.
- Servicio de impuestos internos SSI. Dólar observado 2016. [En línea]. Acceso: 27 Octubre 2016. Disponible en: <http://www.sii.cl/pagina/valores/dolar/dolar2016.htm>.
- Soto Montaner, Pablo Ignacio. 2013. Efecto de cenizas de termoeléctrica y escorias de acería como micronutrientes en la digestión anaerobia de lodos. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico. Valparaíso. UTFSM, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
- Thomas, G. B., 2005. Valores extremos y puntos silla. En: Cálculo Varias Variables. 11° ed. México: Pearson Educación, pp.1027-1032.

- Varnero M. 2011. Manual de biogás, de FAO.[En línea]. Acceso: 8 agosto 2016. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/019/as400s/as400s.pdf>
- Varnero, M. 1992. Manual de reciclaje orgánico y biogás. Aprovechamiento racional de residuos agropecuarios. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Laboratorio de Reciclaje Orgánico. 48p
- Wang. C., Chou W., Chung M., Kuo Y. 2010. COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. Desalination, 253, pp. 129–134.

Anexos

ANEXOS

Anexo 1: Glosario

Afluente	: Corriente que ingresa a un sistema
Biodegradabilidad	: Porcentaje de un sustrato susceptible de degradarse por métodos biológicos
DBO	: (Demanda Bioquímica de Oxígeno) es la cantidad de oxígeno necesario para degradar una muestra. Se mide en miligramos de oxígeno diatómico por litro de solución [mgO ₂ /l]
DBO soluble	: Es la DBO que presenta una muestra filtrada, es decir, la demanda bioquímica de oxígeno de los compuestos presentes en la muestra que no están suspendidos. Se mide en miligramos de oxígeno diatómico por litro de solución [mgO ₂ /l]
DBO₅	: Demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días y a 20°C
DQO total	: Demanda Química de oxígeno
DQO soluble	: Es la DQO que presenta una muestra filtrada, es decir, la demanda química de oxígeno de los compuestos presentes en la muestra que no están suspendidos
Ecualizador	: Estanque diseñado para homogenizar el caudal de un fluido
Efluente	: Corriente que sale de un sistema
Empírico	: Que se obtiene experimentalmente
FeSO₄	: Sulfato de hierro
Floculación	: Tratamiento que consiste agregar uno o varios agentes coagulantes al Ril para alterar el estado físico de los sólidos disueltos y en suspensión, los cuales quedan atrapados en el coagulante y conforman agregaciones de partículas conocidas como flóculos
H₂O₂	: Peróxido de hidrógeno o agua oxigenada
Oxidación	: La oxidación es una reacción química donde un metal o un no metal cede electrones, y por tanto aumenta su estado de oxidación. La reacción química opuesta a la oxidación se conoce como reducción, es decir cuando una especie

química acepta electrones.

<i>PTAS</i>	: Sigla que resume Planta de Tratamiento de Aguas Servidas
<i>PTR</i>	: Sigla que resume Planta de Tratamiento de RILES
<i>Ril –Riles</i>	: Sigla que resume Residuo(s) industrial(les) líquido(s) descargados por un establecimiento industrial
<i>SST</i>	: Sigla que resume Sólidos Suspendidos Totales, es una unidad indicativa de la concentración de materia suspendida en una muestra
<i>SSV</i>	: Sigla que resume Sólidos Suspendidos Volátiles, es una unidad indicativa de la concentración de microorganismos en una muestra

Anexo 2: P&ID proceso productivo

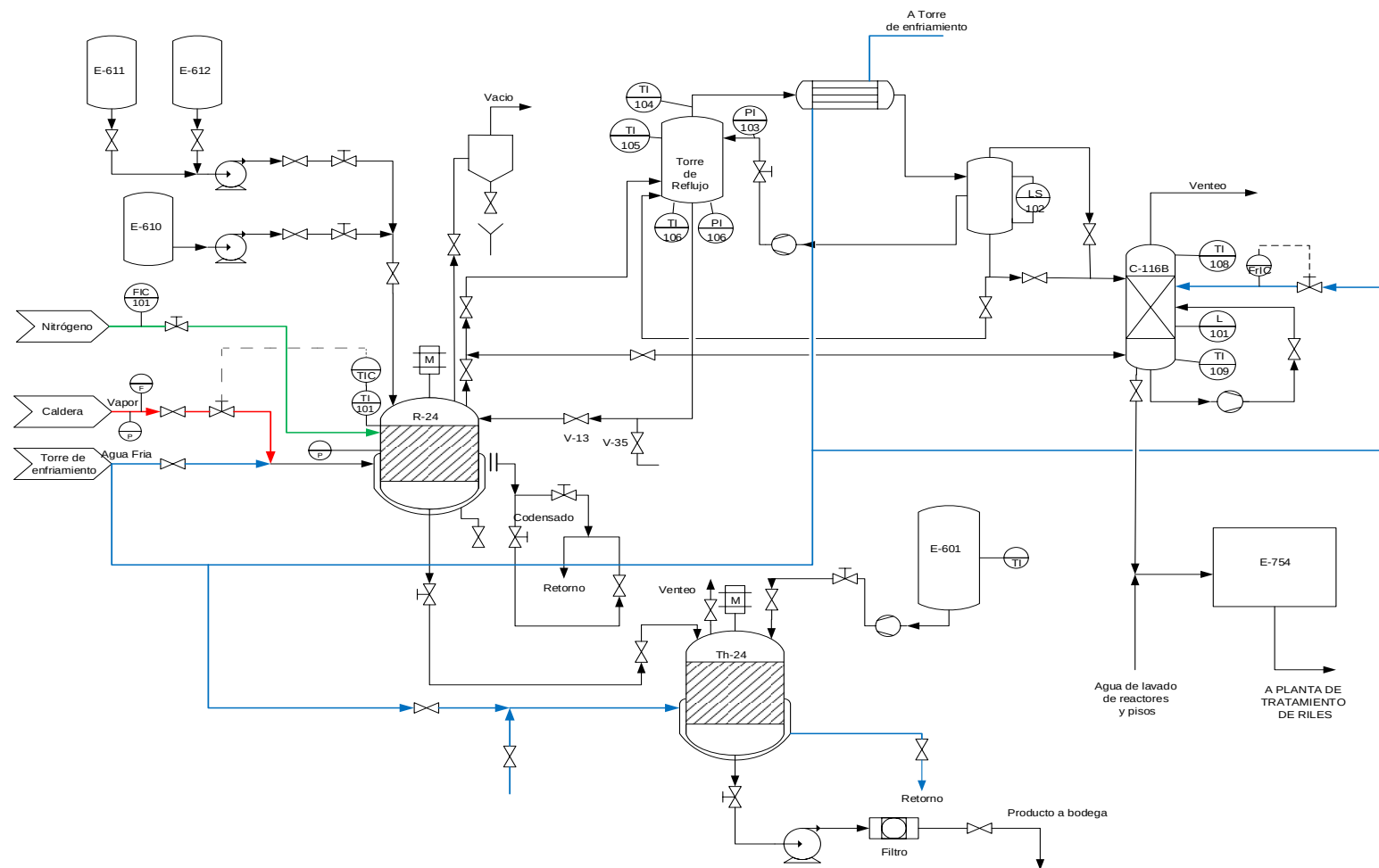


Figura 21: P&ID del Proceso de Producción de Resinas de Poliéster BASF Chile S.A., fabrica Concón.

Anexo 4: Metodología analítica

1. Demanda Química de Oxígeno mediante kit DQO HANNA®

1.1. Materiales

- Tubos para DQO HANNA® de rango medio (0-1500 [ppm])
- Tubos para DQO HANNA® de rango alto (0-15000 [ppm])
- Colorímetro MC500™ Multi-Parameter. Colorimeter
- Pañuelos desechables
- Micropipeta de 5,00 [mL] regulable a 0,01 [mL]
- Puntas para micropipeta
- Pizeta
- Agua desionizada
- Digestor regulable a 150°C y 120 [min]
- Guantes de goma, gafas de seguridad y zapatos de cuero cerrado

1.2. Método

1.2.1 Medición de DQO en Rango Medio (0-1500 [mg/L])

1. Se toma 2 [mL] de agua desionizada con una micropipeta limpia y se agregan a un tubo de rango medio de DQO
2. Se toma 2 [mL] de muestra con la micropipeta limpia y seca y se agregan a un tubo de rango medio de DQO. Esta parte se hace en duplicado.
3. Se agitan vigorosamente los tubos de arriba-abajo y se llevan al reactor de digestión, cuyos orificios están limpios de sales o sustancias que puedan adherirse a los tubos
4. Se programa el reactor y se digiere el conjunto de tubos por 120 [min] a 150°C
5. Se deja enfriar el conjunto hasta que llegan a 120°C y se agitan vigorosamente de arriba-abajo.
6. Se retiran los tubos con precaución y se dejan enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente.
7. Se enciende el colorímetro y se programa en el Test N° 9.
8. Se inserta el blanco y se presiona CERO, el colorímetro indicará “zero accepted, press test”
9. Se inserta el tubo a analizar y se presiona TEST, el colorímetro indicará la DQO del tubo en [mg/L] de O₂

1.2.2. Medición de DQO en Rango Alto (0-15000 [mg/L])

1. Se toma 0,2 [mL] de agua desionizada con una micropipeta limpia y se agregan a un tubo de rango medio de DQO.
2. Se toma 0,2 [mL] de muestra con la micropipeta limpia y seca y se agregan a un tubo de rango medio de DQO. Esta parte se hace en duplicado.
3. Se agitan vigorosamente los tubos de arriba-abajo y se llevan al reactor de digestión, cuyos orificios están limpios de sales o sustancias que puedan adherirse a los tubos
4. Se programa el reactor y se digiere el conjunto de tubos por 120 [min] a 150°C
5. Se deja enfriar el conjunto hasta que llegan a 120°C y se agitan vigorosamente de arriba-abajo.
6. Se retiran los tubos con precaución y se dejan enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. Se enciende el colorímetro y se programa en el Test N° 10.
7. Se inserta el blanco y se presiona CERO, el colorímetro indicará “zero accepted, press test”
8. Se inserta el tubo a analizar y se presiona TEST, el colorímetro indicará la DQO del tubo en [mg/L] de O₂.

2. Sólidos Suspendedos Totales (Arancibia, 2010)

2.1. Materiales

- Estufa de secado, regulable a 104°C ± 1°C.
- Aparato para filtración: matraz Kitasato con embudo-filtro de cerámica conectado a una bomba de vacío.
- Filtros de fibra de vidrio, de 1,5 [µm].
- Balanza analítica, de sensibilidad igual 0,1 [mg]
- Desecador.
- Plancha de aluminio o acero inoxidable, de 65 [mm] de diámetro.
- Pinzas.
- Probeta.

2.2. Método

2.2.1. Preparación del Disco de Fibra de Vidrio

1. Colocar el disco en el aparato de filtración, aplicar vacío y lavar con tres porciones sucesivas de 20 [mL] de agua destilada.

2. Continuar la succión para remover totalmente el agua, y descartar el agua de lavado.
3. Sacar con pinzas el filtro del aparato de filtración y colocarlo sobre una plancha de aluminio o acero inoxidable que servirá como soporte. Secar en estufa a 103°C – 105°C.
4. Enfriar en desecador y pesar.
5. Reingresar a estufa, secar, enfriar y pesar hasta obtener masa constante.
6. Registrar masa

2.2.2. Procedimiento de Análisis

7. Colocar el filtro preparado de acuerdo a Preparación del disco de fibra de vidrio en el aparato de filtración y aplicar vacío.
8. Humedecer el filtro con una pequeña porción de agua destilada.
9. Filtrar el volumen medido (V) de muestra homogenizada a través del filtro de fibra de vidrio.
10. Lavar con tres porciones sucesivas de 10 [mL] de agua destilada y continuar la succión por aproximadamente 3 [min] después que la filtración se ha completado.
11. Sacar con pinzas el filtro del aparato de filtración y colocarlo sobre una plancha de aluminio o acero inoxidable que servirá como soporte. Secar en estufa a 103°C – 105°C.
12. Enfriar en desecador y pesar.
13. Reingresar a estufa, secar, enfriar y pesar hasta obtener masa constante.
14. Registrar masa.

2.3. Expresión de resultados

$$SST \left[\frac{g}{l} \right] = \frac{(A-B)}{V} * 1000$$

Ecuación 31

Dónde:

A: Masa filtro más residuo seco [g] obtenida en el punto 15

B: Masa filtro [g] obtenida en el punto 6

V: Volumen de muestra utilizado [mL] en el punto 9

3. pH (Arancibia, 2010)

3.1. Materiales

- Solución tampón pH 7
- Solución tampón pH 4
- Medidor de pH digital marca ORION

- Vaso precipitado de 40 [mL]
- Agua destilada
- Toalla de papel

3.2. Método

1. Sacar el electrodo de la cubeta de reposo, lavarlo con agua destilada y remover el agua por agitación suave y papel, con cuidado de no tocar el electrodo
2. Presionar el botón CAL
3. Cuando el medidor señale 7 parpadeante, sumergir el electrodo en la solución tampón a pH 7 Cuando el medidor señale *READY* presionar *YES*
4. Enjuagar con agua destilada y remover el agua remanente
5. Cuando el medidor señale 4 parpadeante, sumergir el electrodo en la solución tampón a pH 4
6. Cuando el medidor señale *READY* presionar *YES*
7. Enjuagar con agua destilada y remover el agua remanente
8. En el vaso precipitado, disponer la muestra a analizar
9. Sumergir el electrodo en la muestra hasta que señale *READY*
10. Registrar el valor indicado en la pantalla

4. Demanda Química de Oxígeno Método espectofotómetro (Laboratorio de Riles, 2016)

La demanda química de oxígeno (DQO) se define como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con la muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumido se expresa en términos de su equivalencia en oxígeno.

Para la realización de DQO soluble se sigue el mismo procedimiento pero la muestra debe ser previamente filtrada.

4.1. Materiales

- Espectrofotómetro para trabajar en el rango de 600 [nm]
- Digestor (que alcance los 150°C)
- Tubos DQO
- Solución catalítica
- Solución digestora
- Micropipeta 1 a 5 [mL]
- Agua destilada

4.2. Método

1. En tubo de DQO se agregan cuidadosamente 1,5 [mL] de solución digestora.
2. Posteriormente 3,5 [mL] de solución catalítica esta adición debe ser cuidadosamente por las paredes del tubo, para observar la separación de fases, el tubo se puede calentar por lo que se reitera el sumo cuidado de la operación a realizar,
3. Se toman 2,5 [mL] de muestra diluida o no, en caso de ser necesario, se agregan al tubo.
4. Se sella el tubo con teflón y cierra herméticamente con la tapa.
5. Agitar el contenido del tubo y colocar en un digestor previamente calentado a 150°C por dos horas, después de transcurrido el tiempo dejar enfriar a temperatura ambiente.
6. Se prepara un Blanco, el cual es un tubo con reactivos y agua destilada sin digerir.
7. Se calculan los volúmenes de solución patrón y se realizan los pasos mencionados anteriormente.
8. Realizar la medida espectrofotométrica a 600 [nm], traspasando cuidadosamente el contenido del tubo a una cubeta de 1 [cm] de paso de luz.
9. Muestras y estándares se tratan de la misma manera.
10. Determinar concentración en [mg/L] de DQO según curva de calibración de la figura 22.

4.3. Curva calibración DQO.

En la figura 24 se presenta la curva de calibración utilizada en el procedimiento de determinación de DQO mediante espectrofotómetro.

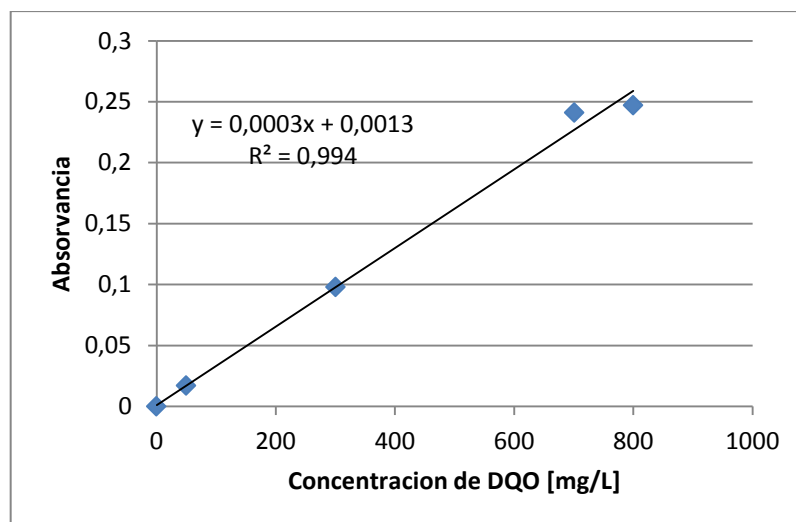


Figura 22: Curva Calibración para determinación de DQO mediante espectrofotómetro.

5. Sólidos Suspendedos Volátiles (Arancibia, 2010)

El método se basa en determinar la fracción de sólidos volátiles de una muestra a través de un calentamiento de la misma durante 1 [h] a 550°C, determinando la fracción de sólidos volátiles por una diferencia de peso entre 2 experiencias realizadas.

5.1. Materiales

- Mufla, regulable a 550°C $\pm$ 25°C.
- Aparato para filtración.
- Crisol Gooch, de 25 [mL] a 40 [mL] de capacidad.
- Balanza analítica, de sensibilidad igual a 0,1 [mg].
- Desecador.
- Pinzas.

5.2. Método

5.2.1. Procedimiento de Análisis:

1. El papel filtro con los sólidos del punto 2 del anexo 4, se dobla cuidadosamente y se coloca en un crisol previamente tarado.
2. Pesar el crisol en la balanza analítica.
3. Doblar el disco de filtro con los sólidos obtenidos en el punto 2 del anexo 4 e ingresarlo al crisol.
4. Poner el crisol en la mufla por 1 [h] a 550°C.
5. Enfriar en desecador y pesar hasta que la masa sea constante.

5.3. Expresión de resultados:

$$SST \left[\frac{g}{l} \right] = \frac{\frac{SST \cdot V}{1000} (C - D)}{V} * 1000 \quad \text{Ecuación 32}$$

Dónde:

C: Masa del crisol con sólidos no volatilizados (calcinados) [g]

D: Masa del crisol (tara) [g]

V: Volumen de muestra utilizado [mL]

6. Procedimiento Solución NaOH

1. Pesar una cantidad de NaOH
 - Para una concentración de 2,5%p/p añadir 25 g para un litro de solución.
 - Para una concentración de 5%p/p añadir 5 g de NaOH para una solución de 100 mL.
2. Añadir un poco de agua destilada a un vaso precipitado
3. Agitar, mediante agitador magnético y agregar el NaOH.
4. Añadir el resto de agua destilada hasta completar el volumen.

7. Procedimiento solución Buffer.

Para preparar la solución buffer primero se determinó el pH que se desea mantener en los reactores, para ello se utilizó la ecuación de 33 y 34.

$$pH = 6,8 + \log \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \quad \text{Ecuación 33}$$

$$[C]_{Buffer} = k_1 + k_2 \quad \text{Ecuación 34}$$

Además sabemos que:

$$k_1 = [HPO_4^{-2}] \quad y \quad k_2 = [H_2 PO_4^{-}]$$

Para mantener un p= igual a 7,2 se requieren 0,029 moles de HPO_4^{-2} y 0,071 moles de HPO_4^{-} , lo que corresponden a 3,9 g de HPO_4^{-2} y 12,35 g de HPO_4^{-} .

Anexo 5: Código MATLAB®R2013a.

A continuación se presenta el código utilizado para la determinación de los parámetros de la regresión en el diseño factorial 2^2 .

Las respuestas Y se presentan en general Y_{ij} , en donde, i representa la réplica del experimento j, del diseño factorial.

```
clearall
clc

%r1 es la razón H2O2/DQO
%r2 es la razón H2O2/Fe+2

% matriz X
v1=[1 -1 -1 1];
v2=[1 -1 1 -1];
v3=[1 1 -1 -1];
v4=[1 1 1 1];
v5=[1 -1 -1 1];
v6=[1 -1 1 -1];
v7=[1 1 -1 -1];
v8=[1 1 1 1];
M=vertcat(v1,v2,v3,v4,v5,v6,v7,v8);
N=vertcat(v1,v2,v3,v4);
X=vertcat(M,N);

%ingresar valores matriz y, 3 réplicas.
Y=[Y1,1;Y2,1;Y3,Y1,4;1;Y2,1;Y2,2;Y2,3;Y2,4;Y3,1;Y3,2;Y3,3;Y3,4]

% calculo matriz B
A=X'*X;
B=(inv(A))*X'*Y

% cálculo de error cuadrado
SSE=Y'*Y-B'*X'*Y;
aux=((sum(Y).^2)/length(Y));
SST=Y'*Y-aux;
R2=1-(SSE/SST)

%cálculo limites parámetros
t=2.262;
S_2=(SSE)/(3*4-4);
C=diag(inv(A));
L=t.*(S_2.*C).^(1/2)
B_max=B+L
B_min=B-L
% graficos
r1=-1.0:0.1:1.0;
r2=-1.0:0.1:1.0;
n=length(r1);
m=length(r2);
```

```

y=zeros(n,m);

for i=1:n
for j=1:m

y(i,j)=(B(1,1)+r1(i).*B(2,1)+r2(j).*B(3,1)+r1(i).*r2(j).*B(4,1));
end
end

figure (1)
mesh (r1,r2,y)
contour
ylabel('r2 H2O2/Fe+')
xlabel('Reducción DQO [%]')

```

Anexo 6: Descripción de ensayos realizados.

En la tabla 33 se presentan los valores de peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro utilizados para cada experimento en moles, volúmenes y masa. Además de los parámetros iniciales de pH y DQO y temperatura.

Tabla 33: Resultados experimentos diseño factorial 2² para oxidación química Fenton.

Ensayo	R ₁	R ₂	Fe ⁺³	H ₂ O ₂	R ₁	R ₂	DQO _i	V H ₂ O ₂	M H ₂ O ₂	M Fe ⁺²	M FeSO ₄	T°	pH
	[%]	[%]	[mol]	[mol]	[g]	[g]	[g/L]	[mL]	[g]	[g]	[g]	°C	[-]
1	C	C	0,06	0,09	2,13	0,61	29	5,55	3,08	5,08	25,5	30	2,14
2	60	60	0,09	0,05	1,23	0,36	29	3,33	1,85	5,08	25,5	30	2,14
3	140	60	0,04	0,05	1,23	0,85	29	3,3	1,8	2,2	10,9	30	2,14
4	60	140	0,21	0,13	2,98	0,36	29	7,8	4,3	11,8	59,4	30	2,14
5	140	140	0,09	0,13	2,98	0,85	29	7,8	4,3	5,1	25,5	30	2,14
6	140	220	0,14	0,2	4,68	0,85	29	12,2	6,8	8	40	30	2,14
7	220	140	0,06	0,13	2,98	1,34	29	7,8	4,3	3,2	16,2	30	2,14
8	220	220	0,09	0,2	4,68	1,34	29	12,2	6,8	5,1	25,5	30	2,14
9	300	140	0,04	0,13	2,98	1,82	29	7,8	4,3	2,4	11,9	30	2,14
10	300	220	0,07	0,2	4,68	1,82	29	12,2	6,8	3,7	18,7	30	2,14
11	380	140	0,03	0,13	2,98	2,31	29	7,8	4,3	1,9	9,4	30	2,14
12	380	220	0,05	0,2	4,68	2,31	29	12,2	6,8	2,9	14,7	30	2,14
13	300	300	0,1	0,29	6,38	1,82	30,8	17,7	9,8	5,4	27,1	30	2,51
14	380	300	0,08	0,29	6,38	2,31	30,8	17,7	9,8	4,3	21,4	30	2,51
15	460	140	0,02	0,14	2,98	2,79	31	8,3	4,6	1,6	8,2	30	2,51
16	460	220	0,05	0,21	4,68	2,79	31	13	7,2	2,6	12,9	30	2,51

Nota: R₁ = H₂O₂/DQO; R₂ = H₂O₂/Fe⁺²; DQO_i= demanda química de oxígeno inicial

Anexo 7: Resultados oxidación Fenton.

En la tabla 34 se presentan los resultados Remoción de DQO en porcentaje, DQO inicial, razones utilizadas y cantidades de reactivos añadidas para cada uno de los experimentos.

Tabla 34: Resultados de remoción de DQO mediante oxidación Fenton.

Ensayo	R ₁ [%]	R ₂ [%]	R ₁ [-]	R ₂ [-]	DQO [g/L]	H ₂ O ₂ [mL]	FE ⁺² [g]	M ₁ [%]	M ₂ [%]	M ₃ [%]
1	0%	0%	2,13	0,61	29	5,55	25,47	14	18	13
2	60%	60%	1,28	0,36	29	3,33	25,47	11	22	16
3	60%	140%	1,28	0,85	29	3,33	10,91	28	33	38
4	140%	60%	2,98	0,36	29	7,77	59,42	5	6	5
5	140%	140%	2,98	0,85	29	7,77	40,02	45	41	44
6	220%	140%	4,68	0,85	29	12,21	40,02	31	35	35
7	140%	220%	2,98	1,34	29	7,77	16,21	49	33	39
8	220%	220%	4,68	1,34	29	12,21	25,47	59	53	65
9	140%	300%	2,98	1,82	29	7,77	11,88	60%	61	60
10	220%	300%	4,68	1,82	29	12,2	18,67	74%	73	75
11	140%	380%	2,98	2,31	29	7,77	9,38	70	70	72
12	220%	380%	4,68	2,31	29	12,2	14,74	59	61	51
13	300%	300%	6,38	1,82	30,8	17,7	27,06	34	31	28
14	300%	380%	6,38	2,31	30,8	17,7	21,36	87	88	85
15	140%	460%	2,98	2,79	30,8	8,26	8,24	68	68	68
16	220%	460%	4,68	2,79	30,8	12,98	12,9	71	82	77

Anexo 8: Análisis de varianza

De las tablas 35 a la 39 se presentan los resultados para los análisis de varianza para los diseño factorial 2² de cada una de las regiones analizadas.

Tabla 35: análisis de varianza de los resultados experimentales obtenidos para la región 1, para diseño factorial 2².

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>F</i>	<i>Valor p</i>	<i>F_c</i>
H ₂ O ₂ /DQO	0,4	1	0,4	0,03	0,87	5,32
H ₂ O ₂ /Fe ³	2220,0	1	2220,0	134,43	0,00	5,32
Interacción	345,3	1	345,3	20,91	0,00	5,32
Error	132,1	8	16,5			
Total	2697,8	11				

Tabla 36: análisis de varianza de los resultados experimentales obtenidos para la región 2, para diseño factorial 2².

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>F</i>	<i>Valor p</i>	<i>F_c</i>
H ₂ O ₂ /DQO	63,4	1	63,42	2,35	0,16	5,32
H ₂ O ₂ /Fe ³	370,4	1	370,37	13,73	0,01	5,32
Interacción	602,9	1	602,90	22,35	0,00	5,32
Error	215,8	8	26,97			
Total	1252,5	11				

Tabla 37: análisis de varianza de los resultados experimentales obtenidos para la región 3, para diseño factorial 2².

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>F</i>	<i>Valor p</i>	<i>F_c</i>
H ₂ O ₂ /DQO	776,85	1	776,85	31,08	0,0	5,32
H ₂ O ₂ /Fe ³	931,87	1	931,87	37,29	0,0	5,32
Interacción	21,58	1	21,58	0,86	0,4	5,32
Error	199,94	8	24,99			
Total	1930,24	11				

Tabla 38: análisis de varianza de los resultados experimentales obtenidos para la región 4, para diseño factorial 2².

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>F</i>	<i>Valor p</i>	<i>F_c</i>
H ₂ O ₂ /DQO	0,11	1	0,11	0,01	0,91	5,32
H ₂ O ₂ /Fe ³	31,82	1	31,82	4,01	0,08	5,32
Interacción	555,01	1	555,01	70,01	0,00	5,32
Error	63,42	8	7,93			
Total	650,35	11				

Tabla 39: análisis de varianza de los resultados experimentales obtenidos para la región 6, para diseño factorial 2².

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>F</i>	<i>Valor p</i>	<i>F_c</i>
H₂O₂/DQO	365,84	1,00	365,84	22,36	0,00	5,32
H₂O₂/Fe³	222,69	1,00	222,69	13,61	0,01	5,32
Interacción	22,69	1,00	22,69	1,39	0,27	5,32
Error	130,87	8,00	16,36			
Total	742,09	11,00				

Anexo 9: Tabla *t-student*

La tabla da áreas " $1 - \alpha$ " y valores $c = t_{1-\alpha, r}$, donde, $P [T \leq c] = 1 - \alpha$, y donde " T " tiene distribución *t-Student* con " r " grados de libertad.

Tabla 40: tabla de la distribución *t-Student*

r	1 - α							
	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	0.975	0.99	0.995
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657
2	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925
3	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841
4	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604
5	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032
6	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707
7	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499
8	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169
11	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106
12	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055
13	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012
14	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977
15	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947
16	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921
17	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898
18	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878
19	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861
20	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845
21	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831
22	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819
23	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807
24	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797
25	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787
26	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779
27	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771
28	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763
29	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756
30	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750
40	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704
60	0.679	0.848	1.046	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660
120	0.677	0.845	1.041	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617
∞	0.674	0.842	1.036	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576

Fuente: Montgomeri, 2002

Anexo 10: Balance carga orgánica

Para determinar la carga orgánica total que ingresara a PTAS, incluyendo el flujo de palatal.

Consideraciones:

- Se considera que el flujo de entrada es el mismo de salida.
- El tiempo de retención hidráulica es 1 día.

$$DQO_{in} = DQO_{Palatal} * Q_{Palatal} + DQO_{PTAS} * Q_{PTAS} \quad \text{Ecuación 35}$$

$$DQO_{in} = 27.500 \left[\frac{mg}{L} \right] * 2 \left[\frac{m^3}{dia} \right] * \frac{1000}{10^6} + 800 \left[\frac{mg}{L} \right] * 119 \left[\frac{m^3}{dia} \right] * \frac{1000}{10^6} = 1023 \left[\frac{Kg}{dia} \right]$$

$$DQO_{out} = DQO_{Palatal} * Q_{Palatal} * (1 - \eta_{B.A}) + DQO_{PTAS} * Q_{PTAS} * (1 - \eta_{PTAS}) \quad \text{Ecuación 36}$$

$$DQO_{out} = \left(27.500 \left[\frac{mg}{L} \right] * 2 \left[\frac{m^3}{dia} \right] * (1 - 0,51) + 800 \left[\frac{mg}{L} \right] * 119 \left[\frac{m^3}{dia} \right] * (1 - 0,91) \right) * \frac{1000}{10^6} \\ = 294 \left[\frac{Kg}{dia} \right]$$

Análogamente para caudales de 1 y 0,5 m³/día.

Tabla 41: carga orgánica del efluente de PTAS a distintos caudales de Ril incorporado en la entrada.

		caso 1	caso 2	caso 3
Q Palatal	[m ³ /día]	2	1	0,5
Q PTAS	[m ³ /día]	121	120	120
DQO salida	[mg/L]	294	184	129
Remoción	[%]	76%	82%	86%

Fuente: Elaboración propia.

Anexo 11: Diseño tanque de neutralización.

El caudal producido por Palatal se estimó en base al flujo de salida de la planta lavadora de gases, el cual fue medido promediando 0,2 m³/h. Considerando que el 70 % de la producción corresponde a Palatal P4, según la caracterización descrita en los puntos anteriores, la producción de esta resina genera la mayor concentración de carga orgánica. Se toma como referencia para calcular el flujo diario máximo generado por palatal.

$$Flujo = 0,2 \left[\frac{m^3}{h} \right] * 10 \left[\frac{h}{lote} \right] = 2 \left[\frac{m^3}{lote} \right]$$

En total se consideró una generación de 2 m³/día de Riles (considerando que se tratan los Riles generados diariamente) m³.

Características agitador:

- Se considera altura igual al diámetro del estanque.
- Se utilizaron las siguientes relaciones:

$$\frac{D_a}{D_T} = 0,4; \quad \frac{H}{D_T} = 1; \quad \frac{C}{D_T} = \frac{1}{3}$$

$$\frac{W}{D_a} = \frac{1}{5}; \quad \frac{D_d}{D_a} = \frac{2}{3}; \quad \frac{L}{D_a} = \frac{1}{4}; \quad \frac{J}{D_T} = \frac{1}{12}$$

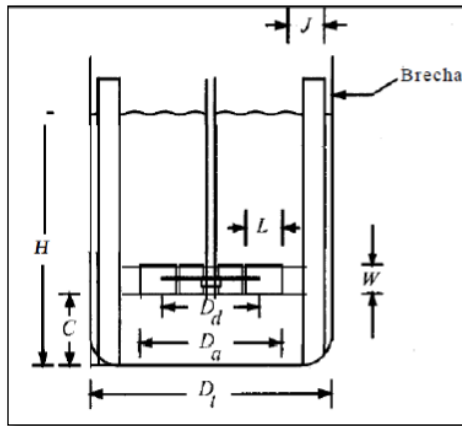


Figura 23: Dimensiones del agitador.

Fuente: industrial water pollution control, cap. 3: pre and primary treatment

Para el cálculo de la potencia se utilizaron las siguientes relaciones:

Considerando un D_a/D_T igual a 0,33 se determinó la relación potencia/volumen de líquido según el siguiente gráfico

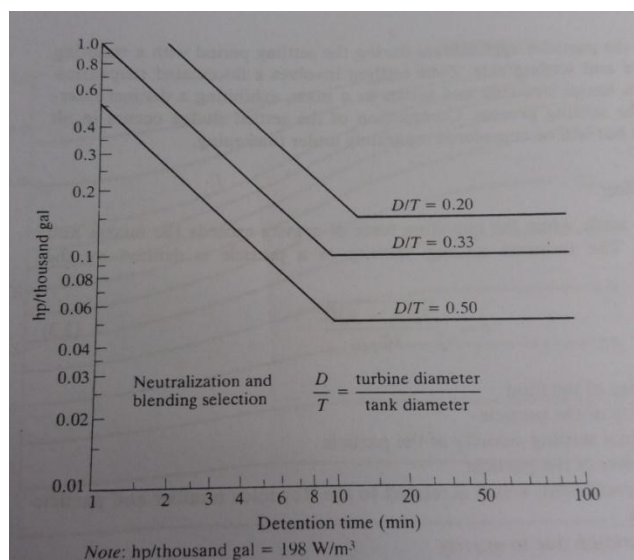


Figura 24 Potencia relación requerida por el agitador en función del volumen del estanque.

Fuente: industrial water pollution control, cap. 3: pre and primary treatment

El estanque debe poseer un agitador de potencia 120 watts, con un diámetro de 52 cm. Además se debe instalar un regulador de pH, con la finalidad de lograr la neutralización del Ril. En la tabla 42 se resumen las características del estanque y el agitador.

Tabla 42: características Básicas de estanque de homogenización y neutralización.

Características estanque		Unidades
Capacidad	3	[m ³]
Diámetro	1,56	[m]
Altura	1,56	[m]
Características agitador		
Diámetro	52	[cm]
Largo	156	[cm]
Potencia	120	[W]

Fuente: elaboración propia