

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



**REDUCCIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN
LACTOSUERO MEDIANTE EL PROCESO FENTON**

TESIS

PRESENTADA POR:

ALFREDO MENÉNDEZ ESCARCENA

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

PUNO – PERÚ

2018

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

**REDUCCIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN
LACTOSUEROS MEDIANTE EL PROCESO FENTON**

TESIS PRESENTADA POR:

ALFREDO MENÉNDEZ ESCARCENA

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO



APROBADA POR:

PRESIDENTE:



Dr. Gregorio Palomino Cuela

PRIMER MIEMBRO:



M.Sc. José Miguel Castillo Prado

SEGUNDO MIEMBRO:



Mg. Higinio Alberto Zúñiga Sánchez

DIRECTOR / ASESOR:



M.Sc. Roger Huanqui Pérez

Línea : Tecnología de alimentos

Área : Procesos industriales

Tema : Reducción de la DQO en lactosueros

Fecha de sustentación: 23-07-2018

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi hijo la razón que encamina mi vida y mi Esposa, por su comprensión y apoyo incondicional.

A mis padres y familiares por brindarme siempre su ayuda y consejos para hacer de mí una persona con valores.

AGRADECIMIENTOS

Debo agradecer a Dios, por darme la grandiosa dicha de la vida que me permite seguir alcanzando metas y vivir cada día nuevos retos y experiencias.

A los Docentes de la Escuela Profesional de Ingeniería Química de la UNA – Puno, quienes contribuyeron en mi formación profesional.

A mis Jurados y Director de tesis por la contribución a esta tesis.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	3
AGRADECIMIENTOS	4
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS	8
ÍNDICE DE ACRÓNIMOS.....	9
RESÚMEN	10
ABSTRACT.....	11
I. INTRODUCCIÓN.....	12
1.1. Objetivo general.....	14
1.2. Objetivos específicos	14
II. REVISIÓN DE LITERATURA	15
2.1. Antecedentes de la investigación	15
2.2. Marco teórico conceptual.....	19
2.2.1. Lactosuero.....	19
2.2.2. Aguas residuales de la industria del queso	21
2.2.3. Demanda Química de Oxígeno (DQO)	23
2.2.4. Relación entre la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la DQO	23
2.2.5. Procesos de Oxidación Avanzados (POAs).....	24
2.2.6. Aplicación del proceso Fenton al tratamiento de lactosuero	26
2.2.7. Parámetros que influyen en el proceso	27
2.2.8. Ventajas e inconvenientes del proceso Fenton	33
2.3. Diseño experimental	33
2.3.1. Diseño Box-Behnker como herramienta estadística.....	34
2.4. Hipótesis	35
2.4.1. Hipótesis general.....	35
2.4.2. Hipótesis específicas.....	35
III. MATERIALES Y MÉTODOS.....	36
3.1. Material experimental.....	36
3.2. Métodos, materiales, reactivos y técnicas por objetivos.....	38
3.3. Metodología experimental	42
3.3.1. Cálculos teóricos para la selección de los niveles experimentales:	42
3.3.2. Diagrama de flujo experimental.	45
3.4. Análisis estadístico utilizado	45

3.4.2. Aplicación de la Matriz de Box-Behnken.....	46
3.5. Análisis de varianza.	47
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
4.1. Valores iniciales y finales de la DQO del lactosuero.	49
4.2. Influencia de las variables de operación para la optimización del proceso Fenton.	51
4.3. Cinética del proceso de oxidación en condiciones climatológicas de la zona.	53
4.4. Evaluación de la reducción de la DQO en lactosuero mediante el proceso Fenton.	54
CONCLUSIONES	56
RECOMENDACIONES	57
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	58
ANEXOS.....	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (Rodríguez & Cols., 2016).....	25
Figura 2: Diagrama de las especies de Fe(III) y Fe(OH) ₃ , Dalla, Ricardo & Cols. (2007).	28
Figura 3: Modelo del cubo y fraccional 2 ³ del modelo Box-Behnken respectivamente.	34
Figura 4: Diagrama de Pareto estandarizada que identifica los factores de más influyentes.	48
Figura 5: Valores iniciales y finales de la muestra de lactosuero.	50
Figura 6: Superficie de respuesta para los valores óptimos del proceso de oxidación...	51
Figura 7: Contorno de la superficie para los valores óptimos del proceso de oxidación.	52
Figura 8: Gráfico del modelo ajustado para la cinética de reacción.	53
Figura 9: Evaluación de la reducción de la DQO de la muestra de lactosuero.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Composición química del lactosuero dulce.	20
Tabla 2: Principales reacciones descritas en el proceso Fenton.	26
Tabla 3: Relaciones estequiométricas del proceso Fenton según contaminantes.	31
Tabla 4: Principales ventajas e inconvenientes del proceso Fenton.	33
Tabla 5: Niveles y factores codificados para el modelo Box-Behnken.	34
Tabla 6: Los valores utilizados para la matriz experimental de Box-Behnken.	46
Tabla 7: Matriz experimental 2^3 de Box-Behnken, para el proceso Fenton.	46
Tabla 8: Características organolépticas del lactosuero.	49
Tabla 9: Valores iniciales y finales de la DQO de la muestra de lactosuero.	49
Tabla 10: Valores óptimos para los factores experimentales.	52
Tabla 11: Registro de la cinética de reacción.	53
Tabla 12: Valores iniciales y finales de la DQO de la muestra de lactosuero.	54

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

ANOVA	:	Análisis de Varianza
COT	:	Carbono Orgánico Total
DBO	:	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	:	Demanda Química de Oxígeno
DRB	:	Digital Reactor Block
DRAP	:	Dirección Regional de Agricultura de Puno
FAS	:	Sulfato Ferroso Amoniacal
FIQ	:	Facultad de Ingeniería Química
ISO	:	International Organization for Standardization
LCC	:	Laboratorio de Control de Calidad
MAE	:	Error Medio Absoluto
NTP	:	Norma Técnica Peruana
OD	:	Oxígeno disuelto
pH	:	Potencial de Hidrógeno
POAs	:	Procesos de Oxidación Avanzados
POR	:	Potencial de Oxido-Reducción
ST	:	Sólidos Totales
STD	:	Sólidos Totales Disueltos
SV	:	Sólidos Volátiles
UNAP	:	Universidad Nacional del Altiplano de Puno.
UV	:	Ultra violeta

RESÚMEN

El lactosuero, es el residuo obtenido de la transformación de la leche en queso y productos lácteos, considerado como un contaminante de alta potencia pasiva. Sin el tratamiento adecuado cuando se libera al medio ambiente compromete la supervivencia de la biota en su conjunto. El objetivo de este trabajo fue evaluar la aplicación de proceso Fenton, para reducir la carga orgánica del efluente en cuestión, que fue muestreada de las instalaciones de la planta de procesamiento de lácteos “Ecolácteos”, empresa ubicada en el Distrito de Huata, Provincia de Puno – Perú, durante el mes de julio del 2017. La caracterización del lactosuero se realizó mediante la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), Potencial de Hidrógeno (pH), Sólidos Totales (ST), Sólidos Volátiles (SV), Sólidos Totales Disueltos (STD) y Conductividad Eléctrica, en el Laboratorio de Control de Calidad de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano-Puno-Perú. Mediante la planificación estadística Box-Behnken se determinaron los valores óptimos del tratamiento experimental Fenton, donde la variable dependiente fue el porcentaje de reducción de la DQO. La degradación de la materia orgánica en el efluente se estudió a través del sistema replicado con un total de 30 ensayos, este procedimiento otorgó valores más óptimos para procesar las variables del tratamiento: peróxido de hidrógeno = 30,84 g, sal de Fe^{2+} = 3,65 g (reactivo Fenton) y un tiempo de reacción de 43,84 minutos. Con respecto a los valores de pH fueron en el intervalo 2,8-3 y temperatura de 15 °C, estos valores obtenidos describieron el modelo cinético del proceso de oxidación del lactosuero en condiciones climatológicas típicas de la zona altiplánica (3 820 msnm aprox.), a través de la ecuación polinómica de segundo orden cuyo valor $R^2 = 0,9978$. Los resultados para el tratamiento Fenton, logró porcentajes de reducción de DQO = 78,93 %, ST = 73,20 %, SV = 84,40 %, STD = 63,45% y 63,35 % para la Conductividad Eléctrica.

Palabras clave: Fenton, DQO, lactosuero, cinética de reacción.

ABSTRACT

The whey is the residue obtained from the transformation of milk into cheese and dairy products, considered a high passive pollutant. Without proper treatment when released to the environment it compromises the survival of the biota as a whole. The objective of this work was to evaluate the application of Fenton process, to reduce the organic load of the effluent in question, which was sampled from the facilities of the dairy processing plant "Ecolácteos", of the District of Huata, Province of Puno - Perú. The whey characterization was carried out by determining the Chemical Oxygen Demand (COD), Hydrogen Potential (pH), Total Solids (ST), Volatile Solids (SV), Total Dissolved Solids (STD) and Electrical Conductivity, in the Quality Control Laboratory of the Faculty of Chemical Engineering of the National University of the Altiplanic – Puno - Perú. By means of the Box-Behnken statistical planning the optimal values of the Fenton experimental treatment were determined, where the dependent variable was the percentage of COD reduction. The degradation of the organic matter in the effluent was studied through the replicated system with a total of 30 tests, this procedure gave optimal values to process the treatment variables: Hydrogen peroxide = 30,84 g, salt of Fe^{2+} = 3,65 g (Fenton reagent) and a reaction time of 43,84 minutes. Regarding the pH and temperature values, they were 2,8-3 and 15 ° C respectively, these values described the kinetic model of the oxidation process of the whey in typical climatic conditions of the altiplanic zone (3 820 masl), a through the second-order polynomial equation whose value $R^2 = 0,9978$. The results for the Fenton treatment, achieved percentages of reduction of COD = 78,93%, ST = 73,20%, SV = 84,40%, STD = 63,45% and 63,35% for Electrical Conductivity.

Key words: Fenton, COD, whey, reaction kinetics.

I. INTRODUCCIÓN

En el Perú, los departamentos de “*Arequipa, Cajamarca, Cusco, Junín y Puno*” son considerados como potenciales productores de queso (Sierra, 2015) y “*según la Dirección Regional de Agricultura de Puno (DRAP), en las trece provincias se producen 52 toneladas de queso al día en alrededor de 70 plantas. Estas están ubicadas en Azángaro, Huancané, Melgar, Acora, Puno y Taraco, entre otras localidades*” (Liobonir, 2015).

Para la industria láctea se requiere grandes volúmenes de agua dulce, por lo que es considerada una de las principales generadoras de efluentes residuales (Escuela Organización Industrial, 2008), se estima que al procesar un litro de leche se generan 2,5 L de efluente total correspondiente al agua de la leche y agua utilizada en el proceso (Dalla, Ricardo; & Cols., 2007), también podemos agregar que: “*En el proceso de elaboración de los quesos se producen entre 7 y 9 litros de lactosuero por cada kilo de queso producido y este líquido está formado principalmente por agua entre el 93-94 %* (Infolacteo, 2016). En conjunto la producción de quesos tipo paria se incrementa a 30 000 kg diarios, lo que generan aproximadamente 270 000 litros de lactosuero/día, en toda la región (Lope, 2015).

Estos efluentes presentan una elevada demanda química y biológica de oxígeno, como consecuencia de grandes cantidades lípidos, carbohidratos y proteínas que confieren al sistema una alta carga orgánica (Dalla, Ricardo; & Cols., 2007), de aproximadamente 50 a 80 g de DQO/L de lactosuero (Kavacik, B & Topaloglu, B, 2010), por esta razón cuando son lanzados, sin tratamiento adecuado, en cuerpos de agua estos reducen drásticamente la concentración de Oxígeno Disuelto (OD) y ponen en riesgo todo el sistema acuático (Dalla, Ricardo; & Cols., 2007), “*la doctora Conde Báes explica que justamente el contenido de nutrientes como la proteína, afecta al ambiente, por ejemplo,*

al verse al suelo se genera una capa que impide que haya una distribución de nutrientes en el suelo, haciéndolo menos productivo” (Hiedra, 2016).

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) se basan en su capacidad de generación in-situ de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), especie con un elevado potencial de oxidación mediante la combinación de un agente oxidante (H_2O_2) con un catalizador ($\text{Fe}(\text{II})$). Estos radicales

$\cdot\text{OH}$ son capaces de oxidar muchos compuestos orgánicos de forma no selectiva y con altas velocidades de reacción. Esta propiedad es aprovechada para conseguir la completa mineralización de los contaminantes o su degradación en sustancias más fácilmente biodegradables (Blanco, 2009), Los PAOs, la combinación de PAOs y tratamientos biológicos, así como el empleo de radiación solar en este tipo de procesos de foto-oxidación han sido identificados por la Unión Europea como tecnologías ambientales apropiadas para alcanzar los objetivos marcados en la legislación vigente, (Blanco, 2009).

En este proyecto de tesis se evaluó los procesos avanzados de oxidación Fenton, para su aplicación en el tratamiento de efluentes lácteos de la industria quesera, los objetivos planteados son:

1.1. Objetivo general

- Evaluar la reducción de la DQO en lactosuero de la empresa ECOLACTEOS-Huata, mediante el Proceso Fenton.

1.2. Objetivos específicos

- Determinar en laboratorio el valor inicial y final de la DQO del lactosuero.
- Determinar las influencias de las variables de operación en la optimización del proceso de oxidación del lactosuero, para una reducción aproximada de 65 al 75 % de la DQO.
- Caracterizar el modelo cinético del proceso de oxidación del lactosuero en condiciones climatológicas típicas de la zona.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. Antecedentes de la investigación

Bernatené & Cols. (2016), en su artículo publicado de título: “Punto final de la reacción Fenton determinado mediante el Potencial de Oxido-Reducción (POR)”, concluye que: “Los ensayos realizados presentan el papel potencial del control en línea del POR como un parámetro clave en la determinación del punto final del proceso Fenton”. El análisis del perfil de POR, puede ser utilizado para un control apropiado de la dosis de H_2O_2 . Estas particularidades, indican la necesidad de realizar ensayos previos en el laboratorio para luego realizar los procedimientos a escala. El seguimiento del valor del POR, probó ser un parámetro económico, flexible y efectivo para el control exitoso de los sistemas de tratamiento tipo Fenton”.

Rodríguez & Cols. (2016), en su publicación titulado: “Aplicación del proceso Fenton a la depuración de efluentes industriales y contaminantes emergentes”, indica que: “El pH tiene una gran influencia sobre la marcha del proceso. Su efecto está relacionado con el estado de oxidación en el que se encuentra el catalizador y que, a su vez, influye en la generación de radicales. El pH establecido como óptimo para el proceso Fenton es 3 (Zazo, 2004), algunos autores fijan este valor en 2,8 (Pignatello & Cols., 1992; Neyens y Baeyens, 2003). A valores superiores de pH, el Fe^{3+} precipita como $Fe(OH)_3$, que descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O (Szpyrkowicz & Cols., 2001). Por otro lado, a pH muy ácido, y a partir de Fe (II), se produce la formación de $Fe(OOH)^{2+}$ que reacciona muy lentamente con el H_2O_2 obstaculizando la generación de $\bullet OH$, asimismo la reacción entre $\bullet OH$ y H^+ empieza a ser importante en estas condiciones, donde se ha formado la especie $Fe(OOH)^{2+}$, y la regeneración del catalizador por el H_2O_2 se ve inhibida, (Pignatello y Dark, 1992)”.

Guzmán (2015), en su Tesis Doctoral establece que: “Las condiciones de operación seleccionadas para vertidos citrícolas que presentan una concentración inicial de materia orgánica de 1 000 mg O₂/L son: relación en peso inicial [H₂O₂/DQO] = 2,55 y [Fe²⁺/DQO] = 0,085; mientras que para el pre tratamiento de vertidos citrícolas con alta concentración inicial de materia orgánica son: 75 % del valor estequiométrico de peróxido de hidrógeno con respecto a la concentración de materia orgánica, lo que se corresponde con una relación en peso [H₂O₂/DQO] =1,594 y una concentración inicial de catalizador de 510 mg/L de Fe³⁺, el empleo de dosis mayores de oxidante (hasta un 125 % del valor estequiométrico) no logra incrementos relevantes por encima del 61% de reducción de la materia orgánica”.

Soares & Cols. (2015), en su artículo científico titulado: “Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)”, establece que: “La eficiencia de la reacción de Fenton a colorantes se ve directamente afectada por la concentración de especies químicas involucradas: H₂O₂ y Fe²⁺. La eliminación del color era una variación 75-96 % para el colorante azul de metileno y de 35 a 86 % colorante Rodamina B”. También: “Observa incluso una mayor resistencia a las manchas de rodamina B el ataque de radicales hidroxilo en comparación con tinte azul Metileno, este último se elimina a niveles de 96 % y rodamina B degrada en un 86 % al aplicar las dosis máximas de catalizador y agente oxidante (0,05 y 0,025 mM, respectivamente)”.

Lope (2015), en su tesis de pregrado, logra caracterizar el efluente quesero compuesto por 60 % del proceso de desuerado, 30 % del proceso de salado y 10 % del proceso de lavado según el tipo de producción de quesos tipo paria de la planta procesadora de lacteos Juliandino – Huata - Perú, cuyos resultados obtenidos son: DQO (66 400 mg/L), pH (5,6), Sólidos Totales (5,59 %), Sólidos Volátiles (3,39 %), Sólidos Totales Disueltos (1,95 %), Conductividad Eléctrica (32,5 mS/cm).

Escalante & Bandala (2014), en su artículo titulado: “Aplicación de procesos Fenton y tipo Fenton en la eliminación de contaminantes en agua”, concluye lo siguiente: “Los procesos avanzados de oxidación, en particular los procesos Fenton y tipo Fenton, debido a su amplio rango de acción y las variables entre sus procesos, han demostrado ser una alternativa viable para el tratamiento de agua, tanto para compuestos químicos como para la eliminación de agentes infecciosos.” También complementa que: “de igual forma se pudo observar que los procesos son dependientes de las condiciones del sistema y que pueden existir múltiples combinaciones de los procesos tipo Fenton, que en algunos casos incrementa la eficiencia del proceso.”

Parra & Campos (2014), en su trabajo de investigación publicado concluye, con respecto al contenido lactosuero, que: “Para la carga de 3 000 mg DQO/L/día y 4 000 mg DQO/L/día, la eficiencia de remoción de DQO fue 79,97 % y 66,35 %, respectivamente. La degradación de carbohidratos fue del 100 % para las cargas manejadas, mientras que en la degradación de proteínas, la carga orgánica más bajo tuvo 100 % de degradación, lo que no ocurrió con la carga de 4 000 mg DQO/L/día que tuvo una eficiencia de degradación de 78,82 %. Tanto para las concentraciones de amonio como para las de ácidos grasos volátiles y metano, los valores estuvieron dentro de los parámetros normales de un funcionamiento correcto del reactor durante el experimento”.

Almeida (2011), indica en su trabajo de Pos-Grado titulado: “Estudo da Aplicação de UV/FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) no Tratamento de Efluentes de Laticínio”, que a la traducción dice: “El sistema híbrido que fue más eficiente, era procesar las variables tratamiento fotoquímico: pH 3,5; Temperatura = 30 ° C; reactivo de Fenton (35 g H_2O_2 + 3,6 g Fe^{2+}) y potencia de radiación ultravioleta de 28 W, para un tiempo de reacción de 60 minutos. Para el tratamiento biológico por fangos activados, los mejores niveles de las variables se llevaron a cabo a pH 8 y la concentración de lodos de 3,0 g L^{-1} . Los resultados

para el tratamiento híbrido, mostró porcentajes de reducción de COT=94 %, 97 % y DQO = 97 %, DBO = 83 %”.

Blanco (2009), en su trabajo de Pos-Grado de Master en Ingeniería Ambiental, titulado “Degradación de un efluente textil real mediante proceso Fenton y Foto-Fenton” concluye que: “Encontradas las condiciones para cada tratamiento, tanto el proceso de Fenton como de Foto-Fenton consiguieron reducir la concentración de materia orgánica del efluente textil entre el 65-75 % respectivamente. El proceso acoplado de biológico y Fenton llegó a degradar un 92 %, por lo que muestra unos resultados superiores respecto a los anteriores”.

Grueso (2009), en su Tesis Doctoral concluye que: “El proceso estudiado ha conducido a la determinación de las condiciones óptimas para su utilización en mezclas de agua de lavado de aceituna y aceite con una demanda química de oxígeno de entrada de orden de 4 000 mg de O₂/L, cuando se agrega una relación en peso de 0,058 [FeCl₃]/[H₂O₂], a temperatura ambiente y con un tiempo de residencia de aproximadamente de 3 horas en el proceso continuo. No superando nunca la cantidad de 400 mg de O₂/L en las aguas que abandonan la instalación.”

Dalla, Ricardo & Cols (2007), concluye en su trabajo de investigación titulado: “Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios”, que a la traducción indica: “El proceso de foto-Fenton es eficaz en la eliminación de un amplio rango de carga orgánica de los efluentes lácteos. La concentración de hierro en el efluente no es suficiente, y para promover la mineralización, que requiere la adición de hierro soluble. El aumento de la concentración hierro aumenta la velocidad de degradación, sin embargo, la eliminación definitiva de COT (Carbono Orgánico Total) final, tiende a igualar las concentraciones entre 1,5 y 6 mmol L⁻¹ después de 3 horas de reacción”, también que: “Las altas concentraciones de peróxido de

hidrógeno no favorece la eliminación de la materia orgánica, la cual se evidenció por una mayor eliminación de COT con múltiples adiciones para la mayor degradación de la concentración inicial de 0,25 mol en comparación con 0,5 mol L⁻¹, principalmente cuando se usa las bajas concentraciones de hierro. En ausencia de la eliminación de la luz del sol, el COT del efluentes disminuye su eficiencia en cerca del 50 % de lo que se puede lograr (COT original de efluentes 335 mg L⁻¹).

2.2. Marco teórico conceptual

2.2.1. Lactosuero

a) Definición:

El lactosuero se obtiene durante la elaboración del queso tras la separación de la caseína, constituye aproximadamente del 85 al 95 % del volumen de la leche y contiene la mayor parte de compuestos hidrosolubles de ésta, se compone principalmente de lactosa, proteínas, grasas, y minerales, con un contenido de materia orgánica entre 50 y 80 g/L expresados como Demanda Química de Oxígeno (DQO) (Kavacik, B & Topaloglu, B, 2010), más del 90 % de esa demanda se debe a la presencia de lactosa en el suero (Lope, 2015).

b) Clasificación de lactosueros:

Según Parra (2009), en su artículo publicado, adjunta los siguientes trabajos de investigación, indicando que: “Existen varios tipos de lactosuero dependiendo principalmente de la eliminación de la caseína, el primero denominado dulce, está basado en la coagulación por la renina a pH 6,5. El segundo llamado ácido resulta del proceso de fermentación o adición de ácidos orgánicos o ácidos minerales para coagular la caseína como en la elaboración de quesos frescos.

Lactosuero ácido: El lactosuero ácido se obtiene cuando el coágulo se forma por acidificación. En este grupo se encuentran los quesos que han sido fabricados de pasta blanda, se hacen a partir de leche de vaca y/o de cabra y su pH es menor a 4,5 (Parra, 2009).

Lactosuero dulce: El lactosuero dulce se obtiene cuando se realiza la coagulación enzimática. Este suero proviene de la fabricación de quesos de pasta cocida y prensada, que corresponden a los quesos de leche de vaca y de oveja; tiene un pH mayor a 6 (Parra, 2009).

c) Composición físico química del Lactosuero:

Las características de la composición del suero desprendido a partir de la fabricación quesera dependen de varios factores, entre los más importantes destacan la variedad de queso elaborado, la composición química de la leche utilizada como materia prima y de manera muy significativa las condiciones de procesamiento del queso, aunque los macro constituyentes son relativamente poco variables en su contenido. Si se pretende mantener en óptimas condiciones el suero obtenido, éste debe ser tratado como un producto de primera clase, es decir enfriar y procesarlo dentro de pocas horas a fin de preservar sus componentes para que puedan ser aprovechados con posterioridad (como se cita en Angulo, 2015).

Tabla 1: Composición química del lactosuero dulce.

Componente	Lactosuero	
	Tetra Pak, 1996	Wiekinf, 1998
pH	--	6,2-6,6
Agua (%)	93,6	93 – 94
Lactosa (%)	4,8	4,5 – 5,0
Proteína (%)	0,55	0,8 – 1
Grasa (%)	0,05	0,2 – 0,8
Cenizas (%)	0,5	0,5 – 0,8

Fuente: Citado por Angulo (2015)

2.2.2. Aguas residuales de la industria del queso

a) Producción de aguas residuales en la industria del queso:

Parra (2009), hace una estimación e indica que en cualquiera de los dos tipos de lactosuero obtenidos, se estima que por cada kg de queso se producen 9 kg de lactosuero, esto representa cerca del 85-90 % del volumen de la leche y contiene aproximadamente el 55 % de sus nutrientes.

b) Orígenes de los vertidos lácteos y composición general

Los vertidos residuales de las industrias de leche y derivados proceden principalmente de las operaciones de:

- Limpieza de equipos e superficies
- Aguas de refrigeración (cuando no se recuperan)
- Condensados
- Restos de leche y lactosuero

Las aguas residuales de las industrias de tratamiento de leche presentan las siguientes características generales:

- Marcado carácter orgánico (elevada DBO₅ y DQO), debido a la presencia de componentes de la leche, que tiene una DBO₅ de 110 000 mg/L y una DQO de 210 000 mg/L.
- Alta biodegradabilidad.
- Presencia de aceites y grasas.
- Altas concentraciones de fósforo y nitratos, principalmente debidos a los productos de limpieza y desinfección.

- Presencia de sólidos en suspensión, principalmente en elaboración de quesos
- Conductividad elevada (especialmente en las empresas productoras de queso debido al vertido de cloruro sódico procedente del salado del queso)
- Valores puntuales de pH extremos, debidos a las operaciones de limpieza. Uso de ácidos y bases en las limpiezas Centro Investigación Producción (Escuela Organización Industrial, 2008).

c) Contaminación ocasionada por lactosuero

La descarga continua de este efluente altera la estructura fisicoquímica del suelo, al alterar la relación óptima entre nitrógeno y fósforo, ocasionando una pérdida de rendimiento de producción en la cosecha de productos de siembra (Hiedra, 2016). Estas sales se ubican en aproximadamente entre los 30 cm de profundidad, y por efecto de infiltración estas provocan malos olores, además de la degradación del paisaje, también se observó efectos en la germinación de semillas de lechuga, observándose efectos tóxicos que limitan o anulan la fertilidad del área (Lope, 2015).

Las aguas residuales generadas en la fabricación de quesos contienen cantidades apreciables de lactosuero, sobre todo salino que incrementan notablemente la carga del contaminante (Escuela Organización Industrial, 2008).

El lactosuero causa graves problemas de contaminación, ya que es un contaminante orgánico alto con una DQO de 60-80 g/L. Por lo anterior, la aplicación de tratamiento aeróbico es ineficaz, debido principalmente al costo de la suplementación de oxígeno, así como a la generación de lodos más altos (Parra & Campos, 2014).

2.2.3. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Es la cantidad de oxígeno diatómica necesaria para degradar la materia orgánica e inorgánica presente en el agua residual (Ocaña, 2011).

La DQO o Demanda Química de Oxígeno es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar toda la materia orgánica y oxidable presente en un agua residual. Es por tanto una medida representativa de la contaminación orgánica de un efluente siendo un parámetro a controlar dentro de las distintas normativas de vertidos y que nos da una idea muy real del grado de toxicidad. Existen distintas formas de disminuir la DQO como los tratamientos físico-químicos, la electrocoagulación y el ozono (Hidretec Corporation, 2014).

2.2.4. Relación entre la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la DQO

La relación entre la Demanda Bioquímica de Oxígeno y la Demanda Química de Oxígeno (DBO_5/DQO) puede emplearse también como parámetro indicador de la mejora de la biodegradabilidad (García & Cols, 2006). Esta relación indica qué fracción de la materia orgánica total presente en el agua residual es susceptible de ser descompuesta bioquímicamente. Por lo tanto, el parámetro DBO_5/DQO se puede utilizar como estimación del grado de biodegradabilidad de un agua residual. Los siguientes valores son utilizados como guía (Blanco, 2009):

- $DBO/DQO > 0,60$ – contenido orgánico fácilmente biodegradable
- $DBO/DQO \approx 0,41 - 0,59$ – contenido orgánico parcialmente biodegradable
- $DBO/DQO < 0,40$ – contenido orgánico persistente, no biodegradable

Estos indicadores globales de contenido de materia orgánica están bien definidos y cuentan con métodos de análisis estandarizados.

2.2.5. Procesos de Oxidación Avanzados (POAs)

Entre los procesos de oxidación avanzada (POAs), uno de los más efectivos y económicos es el proceso Fenton, llamada así por su descubridor, el ingeniero químico de nacionalidad Británica Henry John Horstman Fenton (HJH) (1854-1929), en el año 1894. También los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) fueron definidos por Glaze en 1987, como aquellos procesos y tratamientos de aguas a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio. Se trata de una familia de métodos en los que se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos que utilizan la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo y que se diferencian entre sí en la forma en la que generan dicho radical. La figura 1 recoge la clasificación de los POAs en dos grandes bloques, los procesos homogéneos y los procesos heterogéneos, distinguiéndose a su vez entre los que operan con un aporte externo de energía y los que no lo emplean (Rodríguez & Cols., 2016).

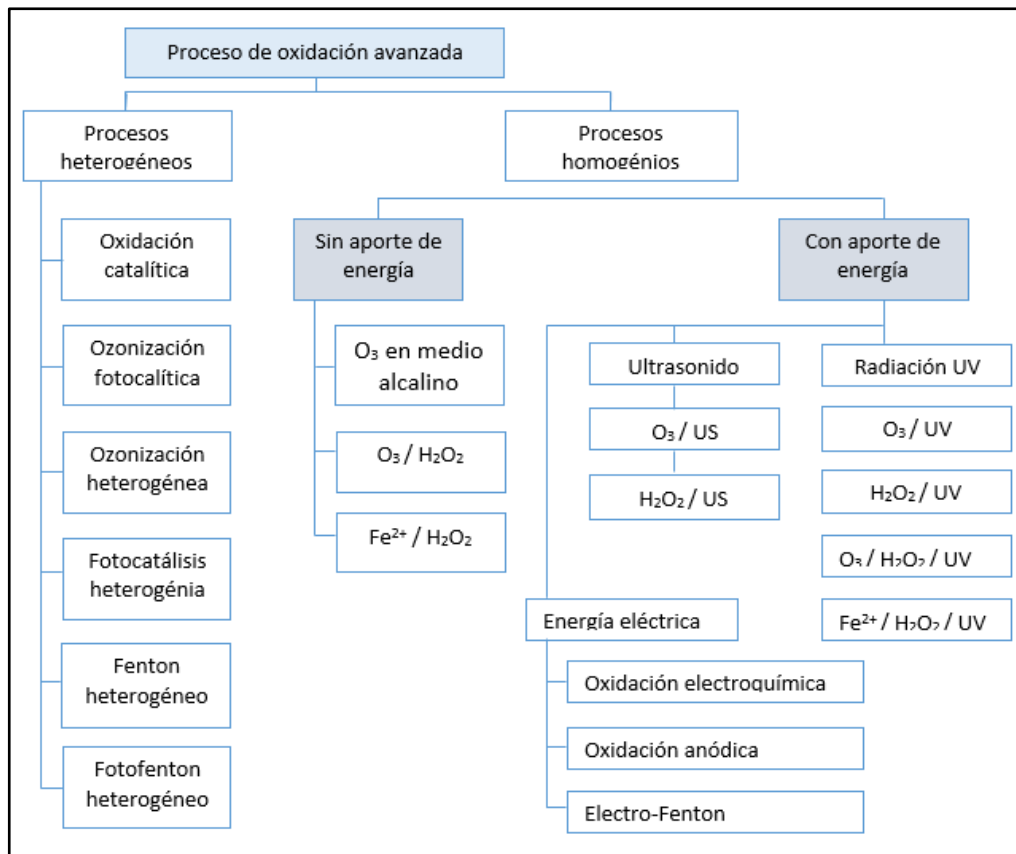


Figura 1: Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (Rodríguez & Cols., 2016)

a).El proceso Fenton

Entre los tratamientos de oxidación avanzada, destaca por su efectividad el proceso Fenton, descrito a finales del siglo XIX por H.J.H. Fenton, quien comprobó que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico y otros compuestos orgánicos (Domenech, Jardin, & Liter, 2001). El mecanismo de reacción que engloba el proceso Fenton es muy complejo, existen multitud de reacciones involucradas que se recogen en la tabla 2.

Tabla 2: Principales reacciones descritas en el proceso Fenton.

Reacción	K (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)	Referencia
Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ > Fe ³⁺ OH ⁻ + *OH	76	Wailing (1975) (1.1)
Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ > Fe ²⁺ + H ⁺ *OOH	0,01	Waling (2975) (1.2)
Fe ²⁺ + *OH > Fe ³⁺ + OH ⁻	3,2 * 10 ⁸	Stuglik y Zagorski (1982); Buxton et al. (1988) (1.3)
OH + H ₂ O ₂ > *OOH + H ₂ O	2,7 * 10 ⁷	Buxton & Cols. (1988); Christensen et al. (1982) (1.4)
*OOH > O ₂ * + H ⁺	1,58 * 10 ⁵	Bielski & Cols.(1985) (1.5)
O ₂ * + H ⁺ > *OOH	1,0 * 10 ¹⁰	Bielski & Cols.(1985) (1.6)
Fe ²⁺ + *OOH > Fe ³⁺ + H ₂ O ₂ (+H ⁺)	1,2 * 10 ⁶	Jayson & Cols. (1969); Rush y Bielski (1985) (1.7)
Fe ³⁺ + *OOH > Fe ²⁺ + H ⁺ + O ₂	3,1 * 10 ⁵	Rush y Bielski (1985) (1.8)
*OH + *OOH > H ₂ O + O ₂	1,0 * 10 ¹⁰	Sehested & Cols (1969) (1.9)
*OH + *OH > H ₂ O	4,29 * 10 ⁷	Sehested & Cols (1969) (1.10)
*OOH + *OOH > H ₂ O ₂ + O ₂	8,23 * 10 ⁵	Bielski & Cols (1985) (1.11)
Fe ³⁺ + O ₂ * > Fe ²⁺ + O ₂	5,0 * 10 ⁷	Rothschild y Allen (1958) (1.12)
Fe ²⁺ + O ₂ * > Fe ³⁺ + H ₂ O ₂ (+H ⁺)	1,0 * 10 ⁷	Rush y Bielski (1985) (1.13)
*OH + O ₂ * > O ₂ + OH ⁻	1,0 * 10 ¹⁰	Sehested & Cols (1969) (1.14)
*OOH + O ₂ * > H ₂ O ₂ + O ₂ (+H ⁺)	9,7 * 10 ⁷	Bielski & Cols (1985) (1.15)
RH + *OH > R* + H ₂ O		Beltrán de Heredia & Cols (2001) (1.16)
R* + Fe ²⁺ > RH + Fe ³⁺ (+H ⁺)		Beltrán de Heredia & Cols (2001) (1.17)
R* + R* > R-R		Beltrán de Heredia & Cols (2001) (1.18)
R* + Fe ³⁺ > R ⁺ + Fe ²⁺		Beltrán de Heredia & Cols (2001) (1.19)

Fuente: Rodríguez, Casas, Mohedano, Zaso, & Blasco (2016).

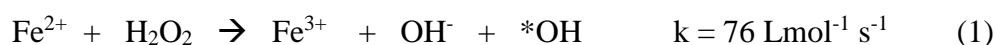
En presencia de materia orgánica, los radicales generados pueden oxidarla (1.16), obteniéndose radicales (R*) altamente reactivos que pueden seguir reaccionando, bien con Fe²⁺ (1.17), entre sí (1.18) formándose dímeros o productos de reacciones de desproporción, o con Fe³⁺ (1.19), lo que regenera el catalizador.

Cabe destacar que no todos los compuestos orgánicos reaccionan a la misma velocidad con el radical *OH, sino que la reactividad del sistema es función de la naturaleza de los compuestos orgánicos presentes. Valores típicos de la velocidad de reacción de los radicales *OH con la materia orgánica se sitúan entre 10⁷-10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ (Rodríguez & Cols., 2016).

2.2.6. Aplicación del proceso Fenton al tratamiento de lactosuero

Procesos basados en la reacción de Fenton se han aplicado con éxito en el tratamiento de diversos tipos de efluentes industriales .Estos procesos se caracterizan por la generación de radicales hidroxilo (*OH) por la descomposición de peróxido de

hidrógeno (H_2O_2) catalizada por Fe^{2+} en medio ácido, (Dalla, Ricardo & Cols., 2007) según la siguiente ecuación (1):



El elevado valor del potencial de reducción del radical hidroxilo (2,8 V contra electrodo normal de hidrógeno) permite la oxidación no selectivo de una variedad de compuestos orgánicos . Una de las principales ventajas de estos procesos es la posibilidad de utilizar la luz solar para aumentar la eficiencia de degradación. Donde los iones férrico formado durante la descomposición de H_2O_2 (ecuación 1) Ellos se hidrolizan para formar complejos hidroxilo. La irradiación de estos especie en la región UV -vis produce Fe^{2+} , que de nuevo se consume en la reacción de Fenton , y los radicales hidroxilo (*OH) , como se muestra en la ecuación 2 .



2.2.7. Parámetros que influyen en el proceso

Las condiciones de operación en las que el proceso se lleva a cabo, así como la composición del agua residual, afectan sustancialmente a la eficacia y velocidad del proceso de oxidación. Los principales parámetros que influyen en el proceso son:

a) Potencial de hidrógeno (pH)

El sistema Fenton, como se ha comentado anteriormente, depende del pH del medio de reacción. La velocidad de las reacciones tiende a ser máxima en un pH cercano a 2,8 (Blanco, 2009). El valor óptimo se encuentra entre 2,5 y 2,8, donde el Fe(III) existe en solución mayoritariamente como $\text{Fe}(\text{OH})_2 + (\text{H}_2\text{O})_5$. A pH altos, la velocidad disminuye debido a la precipitación de hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

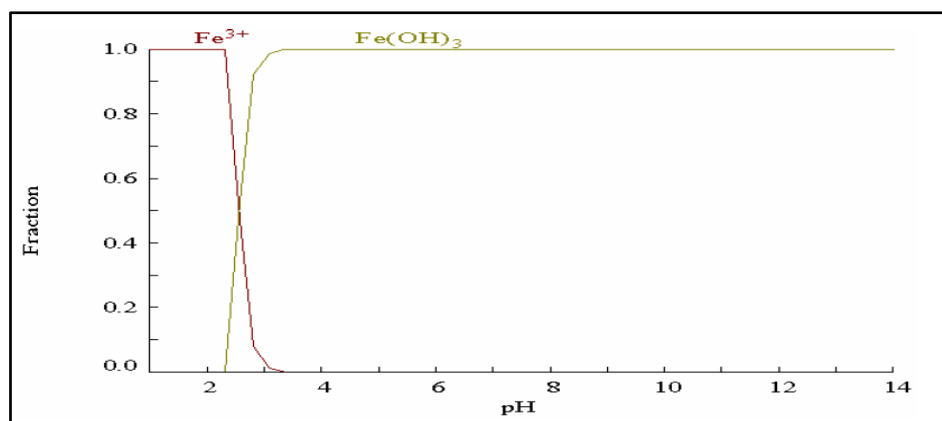


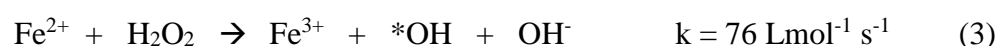
Figura 2: Diagrama de las especies de Fe(III) y Fe(OH)₃, Dalla, Ricardo & Cols. (2007).

De la figura 2, se puede establecer que a pH excesivamente bajos (pH < 2,0), y a partir del Fe(II) se produce la formación de Fe(OOH)²⁺ (ión divalente de hidróxido de hierro) que reacciona muy lentamente con el H₂O₂ obstaculizando la generación de *OH. Además, disminuye el coeficiente de absorción de los complejos de hierro.

El Fe(III) aparece como Fe³⁺(H₂O)₆ y es mucho menos efectivo en la absorción de luz y en la producción de ⁻OH. Este grupo de reacciones requiere, por tanto, un control riguroso del pH (Blanco, 2009).

El proceso Fenton puede tener una mayor eficiencia en estrecho rango de pH ácido, entre los cuales podemos mencionar:

- La presencia de H⁺ en el medio de reacción promueve el proceso Fenton (ecuación 3), porque el hierro se encuentra en estado de disolución, al reaccionar con el peróxido de hidrógeno produce un radical hidroxilo en forma cíclica (Neyens & Baeyens, 2003).



- El peróxido de hidrógeno a pH < 2, puede ser inestable y provocar la solvatación de un protón, (Kang & Hwang, 2000) provocando la formación de ion oxónio

(H_3O^{2+}) llamando también protón hidratado ($\text{H}^+\text{H}_2\text{O}$). La solvatación hace del peróxido de hidrógeno un electrófilo y aumenta su inestabilidad provocando la reducción del ion ferroso (Kwon & Cols., 1999).

- A $\text{pH} > 4$ la eficacia de eliminación por oxidación disminuye rápidamente por la descomposición de peróxido de hidrógeno (más estable pH de 3-4).
- A $\text{pH} > 5$, no sólo es la desestabilización de H_2O_2 , también hay desactivación del catalizador de hierro a través de la formación de complejos de hidróxido férrico (Pérez & Cols., 2002).
- Rivas & Cols., (2001) observaron que a pH neutro ion ferroso se oxida fácilmente por el oxígeno disuelto, según la ecuación 4. Burdano & Cols, (2005) informaron de que la oxidación de Fe^{2+} en el medio acuoso es proporcional a $[\text{HO}^-]^2$. Por lo tanto, a pH neutro se provoca, la oxidación de Fe^{2+} y posterior formación y precipitación de oxihidróxidos, por ejemplo Fe^{3+} en ($\text{Fe}^{2+}\text{O}^3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), es significativo. Por lo tanto, la disponibilidad de Fe^{2+} es fuertemente limitado.



- A pH alcalino se produce el agotamiento del peróxido de hidrógeno, como se muestra en la ecuación 5. En los niveles altos de pH , la decadencia del $[\text{H}_2\text{O}_2]$ puede llegar al 100 % (CHU & Cols., 2004).



- Como se informó anteriormente, la oxidación de radicales hidroxilo disminuye a pH alto, mientras que su valor oscila entre 2,65 a 2,80 V a pH 3, a pH 7 es solamente 1,90 V (Burdano & Cols., 2005).
- El pH también puede tener un impacto en la degradación de los contaminantes influir en la modificación de la estructura en especies orgánicas y/o inorgánicas presentes en el reacción, haciéndolos capaces de estabilizar o promover, mediante

la formación de complejos, la auto oxidación de iones ferrosos (Rivas & Cols., 2001).

De lo que se ha indicado anteriormente, es evidente la influencia del pH sobre la eliminación de materia orgánica, cuando se varía a partir de ácido a básico, o viceversa. Sin embargo, algunos autores apuntan a una ubicación diferente dentro de ciertos rangos de pH. Kang y Hwang, (2000) reportaron que la eliminación de la DQO es raramente influenciada cuando el pH es inferior a 4. Truong & Cols. (2004) observó que cuando el pH está en el intervalo de 0 a 4 ejerce ningún efecto sobre la constante de velocidad de reacción Fenton. Lo mismo se observó por Lipczynska-Kochany & Cols. (1995) pero en el intervalo de pH entre 2 y 4.

b) Relación Fe(II)/H₂O₂

La dosis de H₂O₂ influye fundamentalmente sobre la eficacia del proceso mientras que la concentración de hierro afecta a la cinética (Pignatello & Cols., 2006). Tanto la eficacia como la velocidad de reacción tienden a aumentar con la concentración de reactivos. Sin embargo, un exceso de hierro da lugar a una disminución de la eficacia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas, como es el caso de la formación de Fe(OH)₃ que puede precipitar, por lo que se ha de tener en cuenta la Kps de esta especie para evitarnos este problema. Por otro lado un exceso de peróxido daría lugar a la degradación del mismo por los radicales hidroxilos la cual es una reacción no deseada (Blanco, 2009).



La relación estequiométrica [Fe(II)]/[H₂O₂] ha sido estudiada por varios autores, debe tenerse en cuenta las características del efluente a tratar. Dependerá del mismo para encontrar la relación adecuada entre Fe(II) y agente oxidante para poder tener la condición

más favorable de operación desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental (Neyens & Baeyens, 2003).

Por lo general, la relación molar óptima H_2O_2 / Fe^{2+} recomendada para el tratamiento Fenton es de 10 a 40 (Tang & Tassos, 1997). La Tabla 3 presenta las relaciones de

H_2O_2 / Fe^{2+} y $H_2O_2 /$ contaminante, utilizados para tratamiento de algunas sustancias con el reactivo Fenton. Como puede verse, no hay relaciones estequiométricas universales para la reacción de Fenton.

Tabla 3: Relaciones estequiométricas del proceso Fenton según contaminantes.

Referencia	Contaminante	$H_2O_2/Contaminante$	H_2O_2/Fe^{2+}
Burbano et al. (2005)	Metil terc-Butil Éter	10	1
Malik & Sara (2003)	Colorantes	9,1 - 14	17 - 33
Goi & Trapido (2002)	Nitrofenoles	5 - 10	10 - 20
Teel et al. (2001)	Tricloroetileno	2,5	---
Tang & Tassos (1997)	Bromoforno	---	5 - 2
Tang & Huang (1997)	Etilenos clorados	---	5 - 11

Fuente: Goi & Trapido (2002).

c) Temperatura

La reacción de oxidación Fenton es endotérmica. La velocidad de oxidación aumenta con el incremento de temperatura. A presión atmosférica, el rango recomendable de operación es entre 25 y 45 °C, ya que si se sobrepasa los 50 °C, ocurre una descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua y la precipitación del hierro en forma de hidróxido debido a que su constante de producto de solubilidad (Kps) disminuye (Blanco, 2009). Operando a presiones de hasta 3 atmósferas se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 100 °C sin riesgo de descomposición del peróxido (Neyens & Baeyens, 2003).

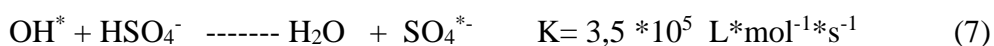
Este aspecto es muy importante debido a que las industrias queseras tienen una temperatura elevada en su proceso de producción, por lo que no sería necesario incorporar sistemas de calentamiento.

d) Agitación

Se conoce que el radical $\cdot\text{OH}$, reacciona con los compuestos orgánicos a través de un mecanismo controlado por la difusión. Por lo tanto, una fuerte agitación puede aumentar la velocidad de reacción de radicales hidroxilo y acelerar la degradación de contaminantes (Kang & Hwang, 2000).

e) Concentración de iones inorgánicos

Ciertos aniones inorgánicos actúan como inhibidores de la acción de los radicales $\cdot\text{OH}$ o forman especies no reactivas con el hierro. Algunos estudios han mencionado la disminución de la velocidad del proceso debido a la presencia en altas concentraciones de fluoruros y sulfatos (F^- , SO_4^{2-}) (reacción 7) (Pignatello & Cols., 2006), ya que reducen la reactividad del Fe(III) a través de mecanismos de coordinación y secuestrando radicales hidroxilo; bromuros y cloruros (Br^- , Cl^-) (reacción 8), ya que actúan secuestrando los radicales hidroxilos; nitratos (NO_3^-), percloratos (ClO_4^-) e hidrógeno fosfatos (H_2PO_4^-), ya que forman complejos insolubles con el Fe(III) (Blanco, 2009).



En conclusión podemos indicar que la reacción de Fenton es extremadamente sensible a la presencia de aniones en solución. Estos aniones pueden proceder de diversas fuentes: 1) iones generados a partir del ácido usado para ajustar el pH del medio y el ión ferroso; 2) iones producidos por la descomposición de la materia orgánica; 3) iones en el agua en sí misma (o disolvente) existente.

2.2.8. Ventajas e inconvenientes del proceso Fenton

En la siguiente tabla 4, queda reflejado un resumen de las principales ventajas e inconvenientes del proceso Fenton (Pignatello & Cols., 2006; Neyens & Baeyens, 2003):

Tabla 4: Principales ventajas e inconvenientes del proceso Fenton.

Ventajas	Inconvenientes
El Fe (II) es muy abundante en la Tierra, no es tóxico y es muy seguro.	Cuando el proceso finaliza, se necesita una etapa de neutralización para separar el hierro, generando un lodo que se ha de gestionar adecuadamente.
El peróxido de hidrogeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno.	El peróxido de hidrógeno es un compuesto bastante más caro que el Fe (II) y es el principal causante del coste final del tratamiento.
No se forman compuestos clorados nocivos como en otras técnicas oxidativas.	El proceso Fenton no es capaz de lograr una completa mineralización de todos los contaminantes orgánicos, pero sí un incremento de la biodegradabilidad. Algunos de los compuestos identificados como resistentes a la reacción Fenton son: ácidos orgánicos de cadena corta (acético, oxálico, fórmico, maleico, fumárico), algunos aldehídos, cloroformo y acetona
El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo.	El proceso requiere un estricto control del pH.

Fuete: Pignatello et al., 2006; Neyens & Baeyens (2003).

2.3. Diseño experimental

En toda investigación es esencial planificar apropiadamente los experimentos, para garantizar resultados confiables a un costo mínimo (Miranda, 2015), Si consideramos la reducción de la DQO del efluente como un "*producto final*" que se obtendrá a través de la acción de innumerables variables presentes en el tratamiento, podremos tener una idea del gran número de experimentos necesarios para estudiar la influencia de las variables de proceso de tratamiento en las características en lo sucesivo, (Oliveira, 2009).

2.3.1. Diseño Box-Behnker como herramineta estadística

Los modelos Box-Behnken (1960) son una clase de modelos rotativos o casi rotacionales de segundo orden basados en los modelos factoriales incompletos de tres niveles (Nguyen & Borkowski, 2008). Para tres factores su representación gráfica puede ser vista de dos formas:

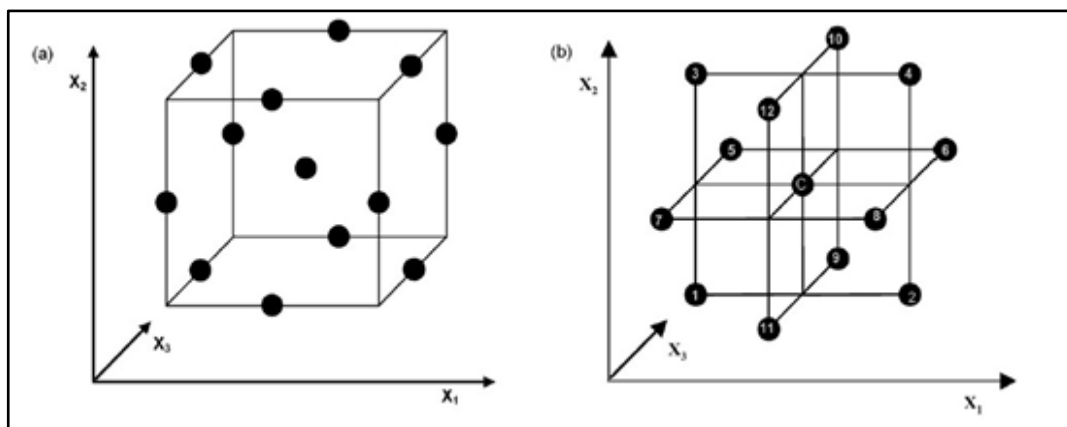


Figura 3: Modelo del cubo y fraccional 2^3 del modelo Box-Behnken respectivamente.

En la siguiente tabla se observa los factores codificados para un sistema de factorial de 2^3 , con tres interconexiones.

Tabla 5: Niveles y factores codificados para el modelo Box-Behnken.

Nº Experimento	X ₁	X ₂	X ₃	Variable respuesta Y _i
1	-1	-1	0	Y ₁
2	1	-1	0	Y ₂
3	-1	1	0	Y ₃
4	1	1	0	Y ₄
5	-1	0	-1	Y ₅
6	1	0	-1	Y ₆
7	-1	0	1	Y ₇
8	1	0	1	Y ₈
9	0	-1	-1	Y ₉
10	0	1	-1	Y ₁₀
11	0	-1	1	Y ₁₁
12	0	1	1	Y ₁₂
C	0	0	0	Y _{c1}
C	0	0	0	Y _{c2}
C	0	0	0	Y _{c3}

Fuente: Diseño experimental corrido en StatGraphics centurion XVI.

El número de experimento (N) requerido para el desarrollo del modelo Box-Behnken se define como $N = 2k(k-1) + C_0$, (donde k es el número de factores y C_0 es el número de repeticiones en el punto central). Para comparación, el número de experimentos para un modelo compuesto central es $N = 2k + 2k + C_0$.

2.4. Hipótesis

2.4.1. Hipótesis general

- Mediante el proceso Fenton, es viable reducir la DQO en lactosuero de la empresa Ecolácteos - Huata.

2.4.2. Hipótesis específicas

- Los métodos aplicados en laboratorio, permitirán determinar la DQO inicial y final del lactosuero.
- El control de las variables de operación, viabilizarán la optimización del proceso de oxidación del lactosuero, para una reducción de aproximada de 65 al 75 % de la DQO.
- El registro del grado de oxidación en función del tiempo, establecerá el modelo cinético del proceso en condiciones climatológicas típicas de la zona.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Material experimental

La población y/o muestra está representado por los lotes de 1 litro de muestra obtenidos del tanque de almacenamiento del lactosuero, ubicado en las instalaciones de la planta de procesamiento de lácteos denominado “Ecolácteos”, del Distrito de Huata, Provincia y Región de Puno, Perú. El muestreo y ensayos de laboratorio se realizaron en el periodo de julio a setiembre del año 2017. El procedimiento para la obtención del material experimental fue el siguiente:

a) **Equipo de muestreo manual**

El equipo utilizado en la toma de muestras de aguas residuales consta de un cucharón, y una botella de boca ancha según: NTP - ISO 5667-10, 2012 (ver anexo A), el envase utilizado fue de vidrio, de boca ancha y de 1 litro de capacidad.

b) **Tamaño por muestra**

El tamaño por muestra se determinó mediante la acumulación de un lote de producción de aproximadamente 50 litros de lactosuero, luego de realizar el homogenizado se tomó alícuotas de muestra de 1 litro por triplicado.

c) **Procedimiento de muestreo**

Las muestras se tomaron de los puntos de descarga de la planta industrial combinado con lactosuero no tratado, según: NTP - ISO 5667-10, 2012 (ver anexo A). Esta muestra de carácter puntual, considera procedimientos y balances de materia y energía establecidos por lote de producción en la planta.

d) Preservación de la muestra, transporte y almacenamiento.

Las muestras de Lactosuero fue refrigerada a una temperatura entre (4 y 6) °C y se almacenó protegido de los rayos solares. La mayoría de las muestras son normalmente estables durante un máximo de 24 horas (NTP - ISO 5667-10, 2012) (ver anexo A), condiciones que se cumplió hasta la entrega de la muestra al Laboratorio, el cual se evidencia con la constancia de recepción de muestra emitida por el Laboratorio de Control de Calidad –FIQ-UNAP (ver anexo B).

e) Identificación y registro de muestras

Según NTP-ISO 5667-10, El formato para el informe del muestreo incluye los siguientes datos (ver anexo A):

- Punto de muestreo
- Designación abreviada de punto de muestreo
- Fecha de inicio y suspensión de muestreo
- Hora de inicio y suspensión de muestreo
- Duración del periodo del muestreo
- Propósito del muestreo
- Detalles del método del muestreo
- Detalles de los ensayos de campo (pH, C.E, STD, T)
- Detalles del responsable de muestreo

3.2. Métodos, materiales, reactivos y técnicas por objetivos

A) Descripción del método por objetivos.

OBJETIVOS	MÉTODO
Obj. General	Se aplicó el método porcentual con relación al 100% de valor de requerimiento inicial de la DQO (demanda química de oxígeno), con respecto al valor de requerimiento final de la DQO de la muestra tratada con valores optimizados. Según la siguiente fórmula: $\% \text{ de reducción de DQO} = 100 - (DQO_f/DQO_i * 100)$ Donde: DQO _i : Demanda química de oxígeno inicial DQO _f : Demanda química de oxígeno final
Obj. Específico 01	Se aplicó el método de oxidación en medio ácido por parte del dicromato de potasio, este método se denomina: DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO POR REFLUJO CERRADO Y VOLUMETRÍA (OPS/CEPIS/PUB/95.08, 1995).
Obj. Específico 02	Se aplicó el método, mediante el registro los datos de la DQO correspondiente a los resultados descritos en el diseño experimental de Box Behnken, del cual determinaremos el modelo matemático correspondiente según el paquete estadístico Statgraphics centurion.
Obj. Específico 03	Se estableció relación directa de la reducción de la DQO en función del tiempo a condiciones típicas de la zona, a través del diseño experimental de Box Behnken, del cual se determinó el modelo cinético correspondiente según el paquete estadístico Statgraphics centurion.

Fuente: Elaboración propia según proyecto de tesis

B) Descripción, materiales y reactivos por objetivos.

OBJETIVOS	MATERIALES/ SOFTWARE	REACTIVOS: Nombre: Fórmula/Marca/Condición
Obj. General	De escritorio	---
Obj. Específico 01	01 Bureta (50 ml) 06 Matraz (25 ml) 03 Pipetas (5,10 ml) 06 Tubos de ensayo 01 Pera de succión	Peróxido de hidrógeno: H ₂ O ₂ /OCI/30 % Sulfato de hierro (II): FeSO ₄ ·H ₂ O/Merck/QP Dicromato de potasio: K ₂ Cr ₂ O ₇ /Merck/QP Ácido sulfúrico: H ₂ SO ₄ /Estándar Sulfato mercúrico: HgSO ₄ /Riedel de Haen/Estandar Sulfato de plata: Ag ₂ SO ₄ /Merck/QP Indicador Ferroina Titulante de sulfato ferroso amoniacal, 0.025N
Obj. Específico 02	Diseño experimental de Box Behnken,	Ninguno
Obj. Específico 03	Diseño experimental de Box Behnken,	Ninguno

Fuente: LCC: Laboratorio de Control de Calidad-FIQ-UNAP, QP = Químicamente Puro.

C) descripción de equipos por objetivo.

OBJETIVOS	EQUIPOS: Marca/Modelo/Año
Obj. General	Computadora personal: Dell/Inspiron 14/2015
Obj. Específico 01	pH-metro: Thermo Scientific/Orion Star a 211/2015 Balanza: Metler Toledo/AB 204/2000 Reactor de temperatura: Hach/DRB 200/2010
Obj. Específico 02	Computadora personal: Dell/Inspiron 14/2015
Obj. Específico 03	Cronómetro: Estándar Computadora personal: Dell/Inspiron 14/2015

Fuente: LCC: Laboratorio de Control de Calidad-FIQ-UNAP.

C) Descripción de la técnica empleada para la determinación de la demanda química de oxígeno por reflujo cerrado y volumetría (OPS/CEPIS/PUB/95.08, 1995).

La Demanda Química de Oxígeno (DQO), es un ensayo de laboratorio que mide el equivalente en oxígeno de la fracción de materia orgánica presente en la muestra, que es susceptible de oxidación cerrada en medio ácido por parte del dicromato de potasio (OPS/CEPIS/PUB/95.08, 1995). Procedimiento:

Equipos utilizados: Balanza: Metler Toledo/AB 204/2000

Reactor de temperatura: Hach/DRB 200/2010

Reactivos:

a. Solución estándar de dicromato de potasio, 0,25 N

Se disuelve 1,2259 g $K_2Cr_2O_7$, patrón primario, previamente secado a 103°C durante dos horas, en agua destilada y se diluye a 100 ml en un frasco volumétrico.

b. Reactivo de ácido sulfúrico, Ag_2SO_4

Se disuelve 22,0 g de sulfato de plata Ag_2SO_4 en 2,5 litros de ácido sulfúrico. Para su completa disolución se requiere dos días.

c. Reactivo de digestión

Este reactivo se prepara disolviendo 12,259 g de dicromato de potasio, 167 ml de ácido sulfúrico y 33,3 g de sulfato mercuríco en 500 ml de agua destilada y luego se diluye a un litro.

d. Titulante de sulfato amónico ferroso, 0,025 N (Sulfato Ferroso Amoniacal-FAS)

Se disuelve 9,75 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en agua destilada. Se adiciona 20 ml de H_2SO_4 concentrado, se enfría y diluye a 1 000 ml. Se estandariza esta solución diariamente contra una solución estándar de dicromato de potasio.

e. Estandarización

Se diluye 1,00 ml de solución estándar de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, a cerca de 10 ml. Se adiciona 3,0 ml de H_2SO_4 , concentrado y se enfría. Se titula con la solución de sulfato amónico ferroso, usando de 2 a 3 gotas (0,10 a 0,15 ml) del indicador ferroina. Luego se aplica la siguiente fórmula:

$$\text{Normalidad (FAS)} = \text{ml } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 * 0,25 \text{ N/ml FAS}$$

f. Indicador ferroina

Se disuelve 1,485 g de 1,10-fenantrolina monohidratada, junto con 695 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en agua y se diluye a 100 ml.

Procedimiento:

- Se pone 2,5 ml de la muestra en el tubo.
- Se adiciona 1,5 ml de *reactivo de digestión* (c).
- Se agrega 2,5 ml del *ácido sulfúrico que contiene sulfato de plata* (b).
- Se coloca la tapa del tubo y se agita la solución para producir una buena mezcla.

- Se pone el tubo en un block de calentamiento a 150 °C durante dos horas, enfriar y determinar el dicromato residual por titulación con FAS, añadiendo 3 gotas de *indicador ferroina*, hasta un cambio de color a rojo sangre.

Cálculos:

$$\text{mg DQO/L} = \frac{(a - b) N * 8,000}{\text{ml de muestra}}$$

Donde:

DQO = demanda química de oxígeno

a = ml de FAS usado para titular el blanco

b = ml de FAS usado para titular la muestra

N = normalidad de FAS

D) Técnica aplicada para la caracterización del lactosuero.

a. Determinación del pH

Se ha utilizado circuitos de estado sólido que permite que el medidor de pH alcance una precisión de $\pm 0,05$ unidades de pH y un valor informado hasta el primer decimal son suficientes en la mayor parte de los casos. Para la estandarización de los electrodos se procedió a través de las soluciones buffer correspondiente a los valores pH de 4,01; 7,01 y 10,01, según (OPS/CEPIS/PUB/95.08, 1995, pag. 18).

b. Determinación de sólidos totales y/o porcentaje de agua

La técnica aplicada corresponde al método gravimétrico, utilizando una estufa de secado a 105°C y durante 2 horas, y una balanza analítica estandarizada a través del patrón metrológico, según (OPS/CEPIS/PUB/95.08, 1995, pag. 33).

c. Determinación de sólidos volátiles

La técnica aplicada corresponde al método gravimétrico, utilizando una mufla de calcinación a 550 °C y durante 2 horas, y una balanza analítica estandarizada a través del patrón metrológico, según (OPS/CEPIS/PUB/95.08, 1995, pag. 35)

d. Determinación de conductividad eléctrica y sólidos totales disueltos

Se determinó bajo el Método electrométrico. Este método se basó en la introducción de un electrodo de una celda de conductancia que medió la resistencia eléctrica de la muestra o la conductancia tomada como la razón de la corriente eléctrica que pasa a través de la celda a un voltaje aplicado, según manual OPS/CEPIS/PUB/95.08, 1995 (pag. 28), para luego dividirlo entre 2 aproximadamente como factor de conversión de conductividad eléctrica a sólidos totales disueltos.

3.3. Metodología experimental

3.3.1. Cálculos teóricos para la selección de los niveles experimentales:

a) ajuste de pH:

El pH establecido como óptimo para el proceso Fenton es 3 (Zazo, 2004), algunos autores fijan este valor en 2,8 (Pignatello & Cols., 1992; Neyens y Baeyens, 2003). A valores superiores de pH, el Fe^{3+} precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O (Szpyrkowicz & Cols., 2001), Por otro lado, a pH muy ácido, y a partir de $\text{Fe}(\text{II})$, se produce la formación de hidróxido de hierro divalente ($\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$) que reacciona muy lentamente con el H_2O_2 obstaculizando la generación de $\cdot\text{OH}$. Por esta razón se ajustó el pH de la muestra de lactosuero entre los valores: 2,85 a 2,95 de pH, haciendo uso de ácido clorhídrico 0,1 N. y un equipo electrométrico (pH-metro).

b) Cálculo teórico de la masa de H_2O_2 necesaria:

Para calcular la masa total de H_2O_2 requerimos saber la concentración inicial de la DQO y el carbono orgánico total (COT) que será oxidado, esto se logra gracias a la relación estequiométrica entre el valor de COT representado por C y H_2O_2 , de la siguiente manera:



Luego calculamos la proporción entre las masas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, que varía de 8,33 a 8,75 en función a los cálculos estequiométricos y la necesidad de mejorar la cinética de reacción e eliminar las posibles fuentes de error, recordemos que no existe relaciones establecidas si no que estas obedecen a la naturaleza de las propiedades de los compuestos presentes en la reacción Fenton, estos valores se discutirán posteriormente.

c) Cálculo teórico de la masa de Fe^{2+} necesaria.

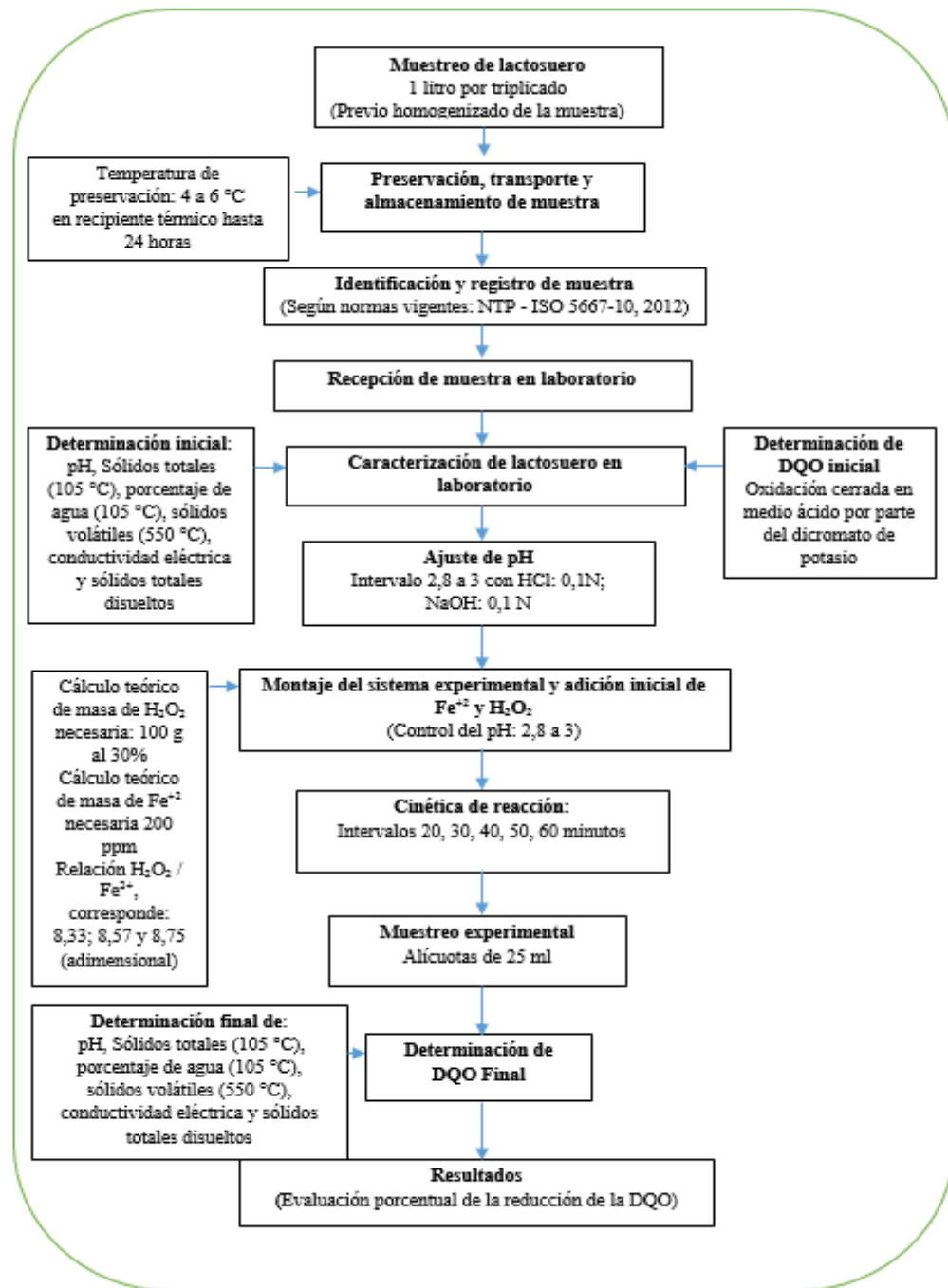
Para establecer este valor se realizaron la corridas experimentales, para estimar la mejor relación que se ajusta al objetivo, bajo las condiciones de $\text{pH} = [2,85 \text{ a } 2,95]$, a temperatura ambiental, por un tiempo de 2 horas, recolectándose alícuotas de 25 ml cada 10 minutos, de igual forma se realizaron pruebas en blanco para determinar las condiciones iniciales y grado de oxidación con cada uno de los reactivos (H_2O_2 , Fe^{2+}) de manera separada, esto permitirá establecer las diferencias de la cinética de reacción.

b) Experimentos con la adición inicial total de Fe^{2+} y soluciones de H_2O_2

En el experimento fueron utilizados en 0,2 g Fe^{2+} , correspondiente a 0,6085 g de sal $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, para una concentración 200 ppm de Fe^{2+} , y H_2O_2 correspondiente a 100 g de solución al 30 % m/m, utilizados para este experimento cuya relación de masas ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$), fue de 8,33; 8,57 y 8,75 respectivamente, el montaje y los pasos operativos son:

Instalación del equipo de agitación (vaso precipitado, agitador mecánico, control de temperatura). Después de la instalación de equipo y de control de proceso variables se añaden a 250 ml de Lactosuero, condicionado previamente a temperatura ambiente, enciende la agitación del sistema y se ajusta la temperatura de trabajo para luego añadir el reactivo, en primer lugar, el volumen de Fe^{2+} solución correspondiente al ensayo, dependiendo del pH del medio de reacción causada principalmente por la solución ferrosa, se debe ajustar el pH del medio de reacción con una solución de HCl (0,1 N) o NaOH (0,1 N), hasta un valor de 2,8 a 3,0 aproximadamente, y finalmente, el volumen de solución de H_2O_2 . Después de 20 min de homogeneización del medio se retiraron alícuotas de 25 ml, durante un periodo total de 60 minutos, distribuidos en 20, 30, 40, 50, 60 minutos, para la determinación de la variable respuesta (DQO). Para la determinación de la cinética de reacción, se volvió a realizar la experimentación por duplicado haciendo uso de las variables ajustadas según el análisis del diseño experimental.

3.3.2. Diagrama de flujo experimental.



3.4. Análisis estadístico utilizado

El análisis estadístico utilizado es el denominado Box-Behnken, mediante el paquete estadístico de Statgraphics Centurion XVI

3.4.2. Aplicación de la Matriz de Box-Behnken

Para Box-Behnken el pH de la matriz y el reactivo de Fenton son optimizados en relación con los valores utilizados. Dependiendo de los resultados experimentales obtenidos que se combinan con el análisis estadístico, se puede seleccionar nuevos valores de los niveles de cada variable. En cuanto el reactivo Fenton aumenta la concentración de H₂O₂ al nivel más alto, pero en todos manteniendo las mismas proporciones de H₂O₂ / Fe²⁺ y niveles utilizados en la planificación experimental, la planificación de la experimentación con el mismo conjunto de la relación Fenton, se desarrolló a 15 °C aproximadamente, valor promedio de las muestras de lactosuero, según características térmicas experimentales del horario de trabajo, La tabla 6 muestra los factores de control y niveles para el tratamiento Fenton según conjunto experimental de Box-Behnken con especial atención en la superficie de respuesta para la optimización del proceso.

Tabla 6: Los valores utilizados para la matriz experimental de Box-Behnken.

Variable/Factor (Unidades)	Símbolos	Nivel -1 (Bajo)	Nivel 0 (Medio)	Nivel 1 (Alto)	Observaciones
[H ₂ O ₂] (mg H ₂ O ₂)	X ₁ = A	25,0	30,0	35,0	[H ₂ O ₂] = 30 % (m/m)
[Sal Fe ²⁺] (mg Fe ²⁺)	X ₂ = B	3.0	3.5	4.0	[Sal Fe ²⁺] = 0,82 mol/L
Tiempo, T (min)	X ₃ = C	20	40	60	Ninguna
Volumen de lactosuero tratado 1litro					

Fuente: Elaboración propia según planificación experimental.

En la tabla 7 se presenta la matriz resumida del método Box-Behnken, para los tres niveles según el planteamiento experimental, para mayor detalle ver anexo C1

Tabla 7: Matriz experimental 2³ de Box-Behnken, para el proceso Fenton.

N° Exp.	Factores	X ₁ = A	X ₂ = B	X ₃ = C	Y ₁
	BLOQUE	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	Tiempo	[DQO]
		mg/L	mg/L	min	mg/L
1,...	1,...	-1,...	-1,...	0,...	

Fuente: Elaboración propia según diseño estadístico Box-Behnken.

Para que el experimento de una mayor reducción de la carga orgánica, se realizó una caracterización más específica de análisis, esto se realizó con la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), para los valores óptimos de los factores propuestos por el programa de análisis estadístico Statgraphics Centurion XVI.

3.5. Análisis de varianza.

En la tabla de análisis de varianza (ANOVA) del anexo C2 podemos apreciar el diseño experimental correspondiente al modelo Box Behnken para 15 ensayos con sus respectivas repeticiones, siendo en total 30 ensayos, también se realizó la partición de la variabilidad de la concentración de DQO, en piezas separadas para cada uno de los efectos, entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 7 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0 %. Con respecto a los ajustes, el estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, así ajustado, explica 92,56 % de la variabilidad en concentración de DQO. El estadístico R-cuadrado ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, el valor correspondiente al ajuste es 88,64 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 4,15, también que el error medio absoluto (MAE) de 2,58 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5,0 %, no hay indicación de auto correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0 %, valores que se grafican en el diagrama de Pareto estandarizada.

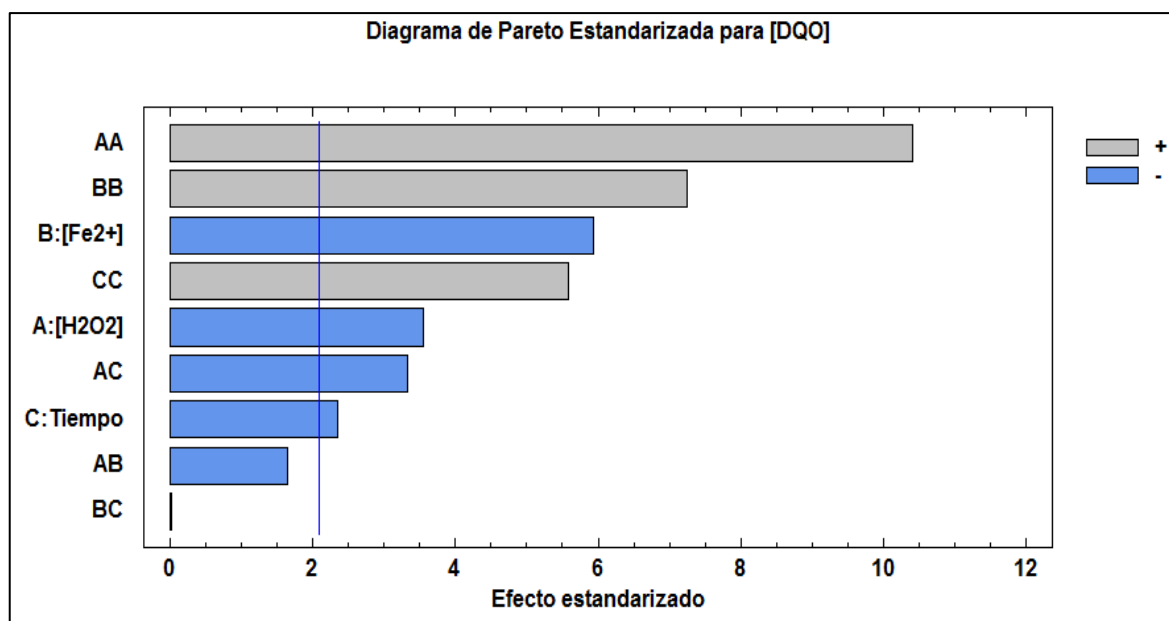


Figura 4: Diagrama de Pareto estandarizada que identifica los factores de más influyentes.

Finalmente la matriz experimental desarrollada en los ensayos, se describe en el anexo C3.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El reporte de los resultados tiene la característica de iniciar por los objetivos específicos planteados para luego alcanzar conjuntamente con el objetivo general del proyecto ejecutado.

4.1. Valores iniciales y finales de la DQO del lactosuero.

La determinación de las características fisicoquímicas se realizó en el Laboratorio de Control de Calidad de la FIQ-UNAP, y los resultados fueron reportados a través del certificado de análisis número LQ-0245 (ver anexo c), los parámetros determinados se describen en las siguientes tablas.

Tabla 8: Características organolépticas del lactosuero.

Características organolépticas	Descripción
Aspecto	Líquido
Color	Blanco turbio
Olor	Agrio avinagrado

Fuente: Certificado de análisis Laboratorio de Control de Calidad-FIQ-UNAP (ver anexo c).

Tabla 9: Valores iniciales y finales de la DQO de la muestra de lactosuero.

Parámetros	Unid.	Valores iniciales	Valores finales	Reducción (%)
Demanda Química Oxígeno	g/L	50,65	10,67	78,93
Potencial de Hidrógeno	pH	5,60	7,10	---
Sólidos Totales	g/L	37,54	10,06	73,20
Sólidos Volátiles	g/L	23,90	3,73	84,40
Sólidos Totales Disueltos	g/L	13,35	4,88	63,45
Conductividad Eléctrica	mS/cm	27,56	10,10	63,35

Fuente: Elaboración propia según resultados de LCC-FIQ UNAP (ver anexo c).

Los resultados de la tabla 9, muestran de manera numérica los porcentajes de reducción para los parámetros analizados, se observa una máxima reducción de 84,40 % para los sólidos volátiles mientras que la mínima reducción de 63,35 % corresponde a la conductividad eléctrica, con respecto al tamaño de muestra, se determinó mediante la acumulación de un lote de producción de aproximadamente 50 litros de lactosuero, luego

de realizar el homogenizado se tomó alícuotas de muestra de 1 litro por triplicado, luego fue transportado al laboratorio.

Para los demás parámetros podemos apreciar lo siguiente:



Figura 5: Valores iniciales y finales de la muestra de lactosuero.

De los parámetros analizados se puede calcular la reducción de la DQO en un 78,93 %, con respecto a este resultado, los investigadores Parra & Campos (2014), logran una eficiencia de remoción de 79,97 % y 66,35 % para cargas orgánicas de 3 000 y 4 000 mg/L por día, sin embargo Almeida (2011), logra un 97 % de reducción con respecto a la DQO, esto con la adición de radiación ultravioleta a una potencia de 28 W durante un tiempo de exposición de 60 minutos y tratamientos biológicos.

Con respecto a los parámetros iniciales, para el pH se observa un incremento de 1,5 unidades, en el caso de Sólidos Totales una reducción del 73,20 %, seguido de 84,40 % de reducción Sólidos Volátiles, de igual manera para los Sólidos Totales Disueltos un 63,45 % y finalmente para la Conductividad Eléctrica una reducción del 63,35 %.

Los valores iniciales obtenidos son muy semejantes a los reportados por Lope (2015), que en su tesis de grado logra caracterizar efluentes queseros para los parámetros: DQO 66 400 mg/L (66,4 g/L); pH 5,60; Sólidos Totales 5,59% (55,90 g/L); Sólidos

Volátiles 3,39% (33,90 g/L); Sólidos Totales Disueltos 1,95% (19,50 g/L) y una Conductividad Eléctrica de 32,5 mS/cm.

4.2. Influencia de las variables de operación para la optimización del proceso Fenton.

Para la reducción lograda de 78,93 % de la DQO, la influencia de las variables independientes se puede apreciar en la figura 6, según el análisis estadístico denominado superficie de respuesta Box-Behnken, para el proceso de oxidación avanzada del lactosuero, recordemos que los valores de la DQO son directamente proporcional al contenido de materia orgánica (MO), en consecuencia minimizando los valores de la DQO minimizamos también la concentración de la materia orgánica. Las variables independientes y variable respuesta que corresponden a la figura 6 se detallan en el anexo D tabla C3.

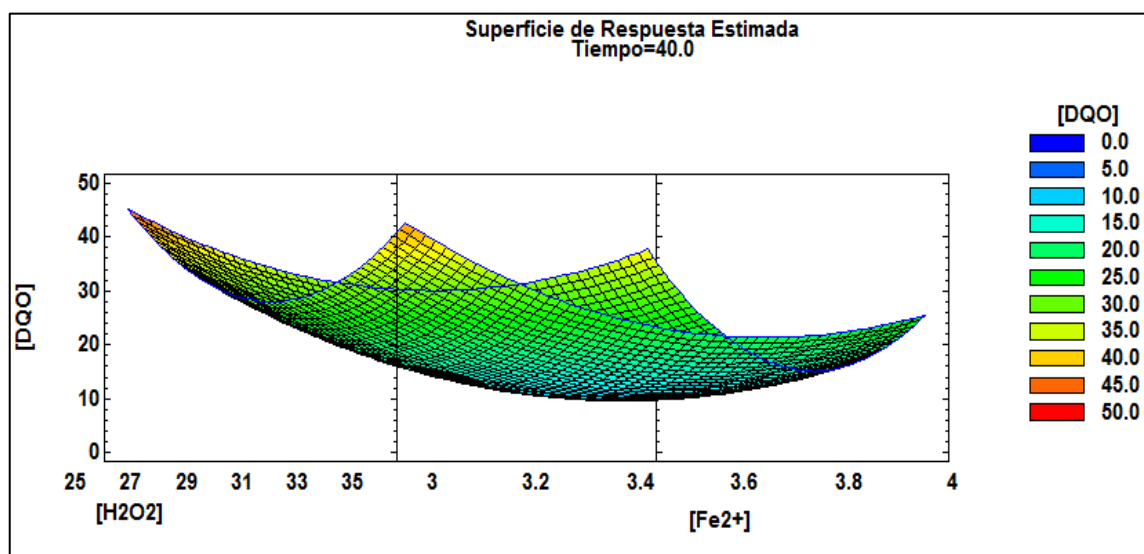


Figura 6: Superficie de respuesta para los valores óptimos del proceso de oxidación.

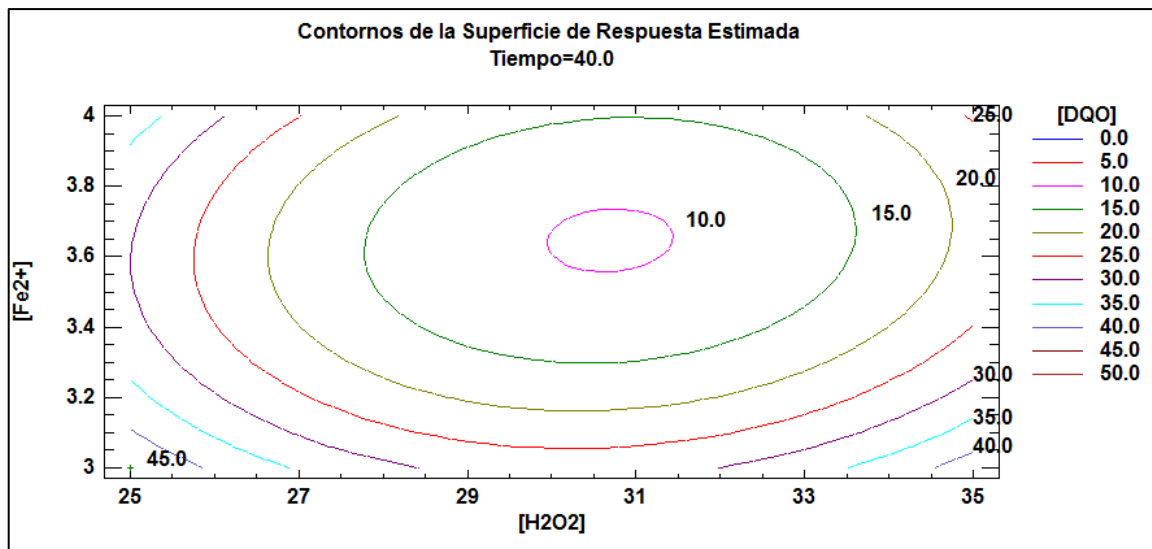


Figura 7: Contorno de la superficie para los valores óptimos del proceso de oxidación.

De esta superficie se puede deducir las condiciones óptimas de reacción, que describe el proceso de oxidación del lactosuero, resumido en la siguiente tabla:

Tabla 10: Valores óptimos para los factores experimentales.

Optimización de Respuesta			
Meta: minimizar la concentración de DQO			
Valor óptimo: 9.34 g/L			
Factor	Valor Bajo	Valor Alto	Valor Óptimo
[H ₂ O ₂] (mg/L)	25.00	35.00	30,84
[Fe ²⁺] (mg/L)	3.00	4.00	3,65
Tiempo (min)	20.00	60.00	43,84

Fuente: Análisis estadístico Statgraphics Centurion XVI.

El proceso de optimización de la respuesta para minimizar la concentración de la DQO, determina como resultado: concentración de peróxido de hidrógeno ([H₂O₂]) 30,84 mg/L, concentración de hierro divalente ([Fe²⁺]) 3,65 mg/L y tiempo óptimo del proceso 43,84 minutos. Con respecto a las relaciones en peso son: relación en peso inicial [H₂O₂/DQO] = 6,09*10⁻⁴ y [Fe²⁺/DQO] = 7,21*10⁻⁵, ambos valores son adimensionales además estas relaciones refieren cantidades mínimas con respecto a Guzmán (2015), que obtuvo las relaciones [H₂O₂/DQO] = 2,55 y [Fe²⁺/DQO] = 0,085, con respecto a estos valores observamos que los números adimensionales obtenidos por Guzmán (2015) corresponden a una DQO igual a 1 000 mg/L, sin embargo los valores obtenidos en el

presente trabajo corresponden a una DQO igual a 50 650 mg/L, esta diferencia de la DQO corresponde a una alta concentración de materia orgánica que inicia el proceso Fenton, es decir las semireacciones que ocurren son más violentas con la liberación de radicales hidroxilos que inician la degradación cíclica de la materia orgánica según la ecuación (1).

4.3. Cinética del proceso de oxidación en condiciones climatológicas de la zona.

Se describe de la siguiente manera.

Tabla 11: Registro de la cinética de reacción.

X = Tiempo (min)	0	20	30	40	50	60
Y = [DQO] (mg/L)	50,65	20,63	20,53	10,78	9,50	10,34

Fuente: Elaboración propia según ensayo experimental.

Estos datos desarrollan una ecuación de segundo orden para la cinética de reacción de la DQO en función del tiempo (T), expresado en minutos.

$$DQO = 0,0144t^2 - 1,546t + 50,937 \quad (10)$$

Este modelo ajustado muestra los puntos críticos para la minimización de la DQO, lo que ocurre en un tiempo de 43,84 min, para mayor detalle observamos la siguiente figura:

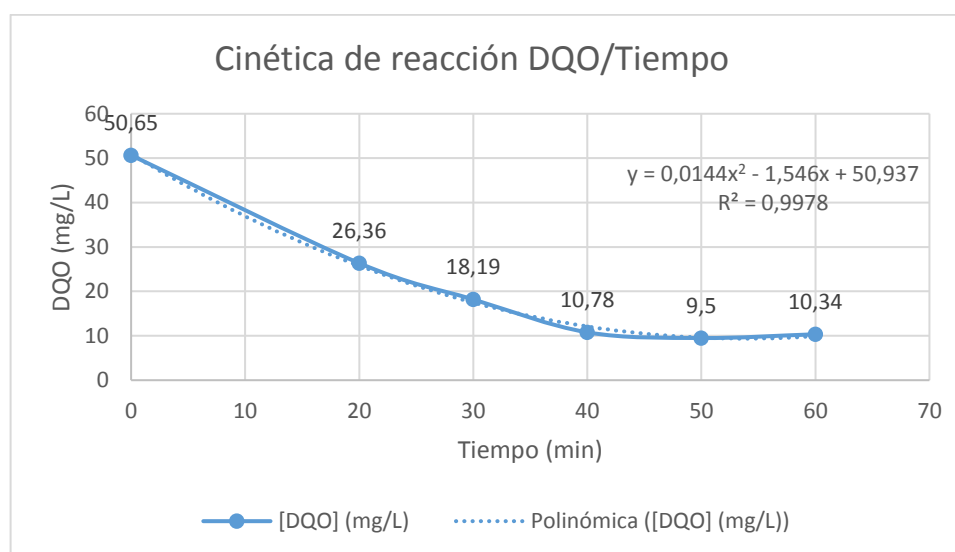


Figura 8: Gráfico del modelo ajustado para la cinética de reacción.

La figura 9, detalla la ecuación polinómica de segundo orden cuyo $R^2 = 0.9978$, que describe la cinética del proceso de oxidación del lactosuero, a condiciones ajustadas para la zona de altiplánica (3 820 msnm aprox.), temperatura promedio de 15 °C, relación H_2O_2/Fe^{2+} de 8,45 y a un tiempo de 44 minutos, tomando como base de cálculo 1 litro de lactosuero. Este tiempo determinado representa el 73 % del total que reportó Almeida (2011), Almeida registró un tiempo de 60 minutos para las siguientes condiciones: pH 3,5; Temperatura = 30 °C; reactivo de Fenton (35 g H_2O_2 + 3,6 g Fe^{2+}) y potencia de radiación ultravioleta de 28 W, en tal sentido podemos vincular este fenómeno a la alta demanda química de oxígeno que requiere la materia orgánica presente en el lactosuero.

4.4. Evaluación de la reducción de la DQO en lactosuero mediante el proceso Fenton.

La evaluación de la reducción de la DQO en lactosuero de la empresa “Ecolácteos”, de la ciudad de Huata, mediante el proceso Fenton, se puede apreciar en la tabla 12:

Tabla 12: Valores iniciales y finales de la DQO de la muestra de lactosuero.

Parámetro	Valores iniciales (g/L)	Valores finales (g/L)	Reducción (g/L)	Reducción (%)
Demanda Química Oxígeno	50,65	10,67	39,86	78,93

Fuente: Elaboración propia según resultados de LCC-FIQ.

En la tabla 12, la demanda química de oxígeno contiene un valor inicial de 50,65 g/L y una final de 10,67 g/L, lo que representa una reducción de 39,86 g/L lo que representa un porcentaje de 78,93 %, estos valores se aprecian y discuten en la figura 9.

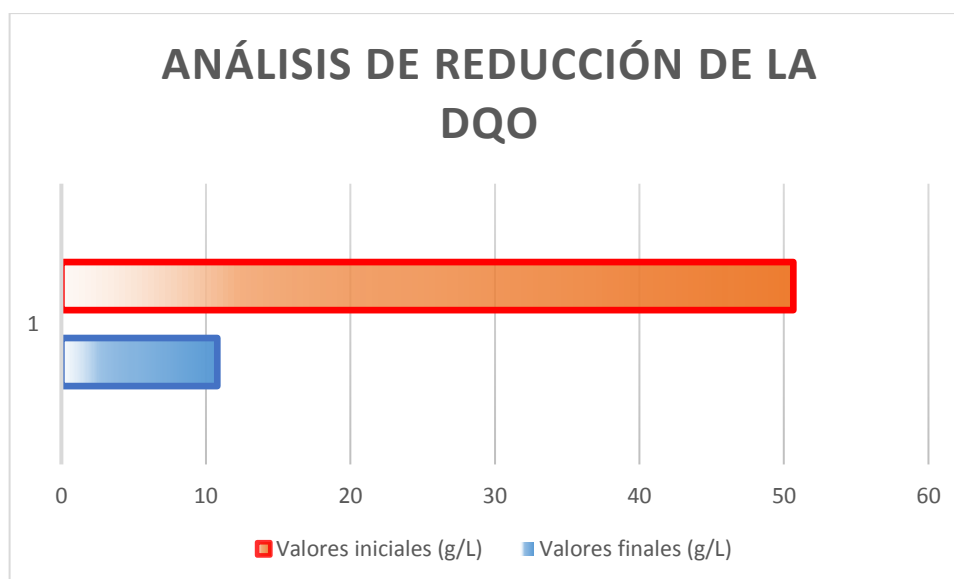


Figura 9: Evaluación de la reducción de la DQO de la muestra de lactosuero.

En esta gráfica se puede apreciar la disminución de la demanda química de oxígeno de 50,65 a 10,79 g O₂ por litro de lactosuero, este valor representa un 78,93 % de reducción de la DQO, quedando como remanente un 21,30 %, que en gramos de oxígeno es 10,79 g por litro de lactosuero.

Parra & Campos (2014), en su trabajo de investigación publicado concluye, con respecto al contenido lactosuero, que: “Para la carga de 3 000 mg DQO/L/día y 4 000 mg DQO/L/día, la eficiencia de remoción de DQO fue 79,97 % y 66,35 %” respectivamente. Para el presente trabajo se registró una carga inicial de 50 650 mg DQO/L/día en promedio y la eficiencia de reducción fue de 78,93 % (ver tabla 12). La carga inicial representado por el valor 50 650 mg DQO/L, es mayor con respecto a los antecedentes debido a que el factor de dilución es inversamente proporcional a la cantidad de agua utilizada para la elaboración de quesos (Lope, 2015).

CONCLUSIONES

- La reducción de la DQO en lactosuero de la planta “Ecolácteos” de la ciudad de Huata, muestra un valor final de 10,67 g/L de DQO, lo que representa una reducción del 78,93 %, con respecto al valor inicial de 50,65 g/L.
- Las variables de operación para la oxidación del lactosuero fueron: concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) 30,84 g, concentración de sal de hierro (Fe^{2+}) 3,65 g y tiempo de reacción 43,84 minutos.
- La característica del modelo cinético obedece a una ecuación polinómica de segundo orden: $DQO = 0,0144t^2 - 1,546t + 50,937$ y genera un valor R^2 igual a 0,9978 considerado como aceptable, y que corresponde al tiempo de: 43,84 minutos.
- Los valores obtenidos experimentalmente, son aplicables a la zona altiplánica ubicada a una altura de 3 820 msnm aproximadamente.

RECOMENDACIONES

- Optimizar variables de tratamiento en procesos de oxidación avanzados tipo Fenton, en muestras de aguas residuales domésticas, industriales, hospitalarios, etc.
- Ampliar los parámetros de estudio para la reducción del Carbono Orgánico Total y Demanda Bioquímica de Oxígeno, en muestras de aguas residuales orgánicas y/o inorgánicas.
- Complementar el tratamiento Fenton con irradiación de luz ultra violeta natural y/o artificial, para mejorar los porcentajes de reducción de la Demanda Química de Oxígeno.
- Realizar estudios sobre tratamientos biológico pos oxidación avanzada y/o fotocatalítica, para mejorar los porcentajes de reducción de la Demanda Bioquímica de oxígeno.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Almeida, C. (2011). *Estudo da Aplicação de UV/F ENTON (Fe²⁺/H₂O₂) no Tratamento de Efluentes de Laticínio*. Sao Paulo: Tesis-Univ. Sao Paulo.
- Angulo, C. (2005). *Factividad de producción y estudio de rendimiento de queso chanco con incorporación de suero en polvo*. Valdivia: UA-Chile.
- Bernatené, E., Endler, D., & Vitale, A. (2010). *Punto final de la reacción Fenton determinado mediante el potencial de óxido-reducción (POR)*. Buenos Aires: Barrozero SRL.
- Blanco, J. (2009). *Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton*. Universidad Politecnica de Cataluña - Barcelona: Tesis de Master.
- Burdano, A., Dionysion, D., Suidan, M., & Richardson, T. (2005). Oxidation Kinetics and effect of pH on the degradation of MTEBE with Fenton reagent . *Water Reaserch*, v. 39, 107-118.
- Chu, W., Kwan, C., Chan, K., & Chong, C. (2004). An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere*, v. 57, 1165-1171.
- Dalla, Ricardo; & Cols. (2007). Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. *Química Nova*, 1799-1803.
- Domenech, X., Jardin, W., & Liter, M. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo (CYTED)*, 3-26.
- Escalante, V., & Bandala, E. (2014). Aplicación de procesos Fenton y tipo Fenton en la eliminación de contaminantes en agua. . *Ingeniería de alimentos*, 34-47.
- Escuela Organización Industrial. (2008). Los vertidos del sector lácteo . *Contaminación de las aguas. Sector Lácteo*, 1-22.
- Goi, A., & Trapido, M. (2002). Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for degradation of nitrophenols . *Chemosphere*, v. 46, 913-922.
- Grueso, R. (2009). *Depuración de aguas residuales de lavado de aceituna y aceite*. Granada: Tesis-Unv. de Granada.

- Guzmán, J. (2015). *Prevención, reducción y control de la contaminación generada por la industria citrícola al medio ambiente: depuración de efluentes mediante procesos de oxidación avanzada*. Zaragoza: Tesis-U. Zaragoza.
- Hach Corporation Be Rigt. (15 de Noviembre de 2016). *SEDAPAL-LIMA*. Obtenido de SEDAPAL Web site: <http://www.sedapal.com.pe:93/provma/charlas14/ECOCIENCIA.pdf>
- Hidretec Corporation. (2014). Obtenido de Hidretec Web site: <http://www.hidretec.com/hidretec/tratamiento-de-aguas-residuales-y-disminucion-de-dqo>
- Hiedra, S. (22 de Enero de 2016). Científicos mexicanos logran crear sustancia industrial con lactosuero. *Así sucede*, pág. 1.
- Infolacteo. (28 de Enero de 2016). *Investigadores usan el lactosuero del queso para crear alimentos*. Obtenido de Infolacteo Web site: <http://infolactea.com/otros/investigadores-usan-el-lactosuero-del-queso-para-crear-alimentos/>
- Kang, Y., & Hwang, K. (2000). Effects of reaction conditions on the efficiency in the Fenton process. *Water Reaserch*, v. 34, n. 10, 2786-2790.
- Kavacik, B & Topaloglu, B. (2010). Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy. *Manure en Biomass and Bioenergy*, 1321-1329.
- Kwon, B., Lee, D., Kang, N., & Yoon, J. (1999). Characteristics of pchlorophenoloxidation by Fenton´s reagent. *Water Research*, v. 33, n. 9, 2118-2118.
- Liobonir, F. (20 de Agosto de 2015). *Quesos de Puno tendrán denominación "Paria"*. Obtenido de La República Web site: <http://larepublica.pe>
- Lipczynska-Kochany, E., & Sprah, G. H. (1995). Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction . *Chemosphere*, v. 30, n. 1, 9-20.
- Lope, D. (2015). *Reducción de la Demanda Química de Oxígeno de efluentes queseria mediante un biodigestor anaerobio*. UNA-Puno: Tesis.
- Minitab Corporation. (29 de Noviembre de 2016). *Support.Minitab Corporation*. Obtenido de Support.Minitab web site: <http://support.minitab.com/es-mx/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/doe/response-surface-designs/what-is-a-box-behnken-design/>

- Miranda, L. &. (2015). *Investigando en ingeniería*. Arequipa: Universidad Nacional San Agustín de Arequipa.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidations as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* , v. 98, 33-50.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33-50.
- Nguyen, N., & Borkowski, J. (2008). New 3-level response surface designs constructed from incomplete block designs. *Journal of Statistical Planning and Inference*, 294-305.
- NTP - ISO 5667-10. (2012). Guía de muestreo de aguas residuales. En C. d. Arancelarias-INDECOPI, *NORMA TÉCNICA PERUANA* (pág. 6). Lima: CNB-INDECOPI.
- Ocaña, j. (2011). *Biodigestor anaerobio de laboratorio*. Madrid-España: Tesis de Grado-Universidad Carlos III.
- Oliveira, I. (2009). *Integración del tratamiento microbiológico con células inmobilizadas y tecnologías emergentes (POA) para el tratamiento de efluentes generados en la industria textil*. Sao Pablo: Tesis Doctoral-USP/Instituto Butantan/IPT.
- OPS/CEPIS/PUB/95.08. (1995). *Procedimientos simplificados de análisis químicos de aguas residuales* . Lima: Oficina Regional de la Organización Mundial de la Salud.
- Parra, A., & Campos, R. (2014). Evaluación del comportamiento de un reactor UASB con diferentes cargas orgánicas provenientes de lactosuero. *Producción más limpia*, 23-30.
- Parra, R. (2009). Lactosuero: Importancia en la industria de alimentos. *Agraria Medellín*, 4967-4982.
- Pérez, M., Torrades, F., Doménech, X., & Peral, J. (2002). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, v. 36, 2703-2710.
- Pignatello, J., & Dark, D. (1992). And photoassisted iron (III)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide . *Environ Sci. Technol*, 26, 944-951.
- Pignatello, J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Environ. Sci. Technol*, 36, 1-84.
- Ribeiro, F., & Ferreira, M. (2005). Uma nova ferramenta pra estimar figuras de merito na validacao de métodos analíticos univariados . *Química Nova*, 24-27.

- Rivas, F., Beltran, F., Frades, J., & Buxeda, P. (2001). Oxidation of hidroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Research*, v. 35, n. 2, 387-396.
- Rodríguez, J., Casas, J., Mohedano, J., Zaso, J., & Blasco, S. (4 de Febrero de 2016). *Tecnologías de tratamiento de aguas para reutilización*. Obtenido de consolidertagua: http://www consolidertagua.com/documentos/Tecnologias_tratamiento_agua.pdf
- Sierra, E. (21 de Agosto de 2015). *Programa Nacional de Quesos Maduros*. Obtenido de Sierra Exportadora Web site: <http://www.sierraexportadora.gob.pe/programas/quesos-madurados/localizacion.php>
- Soares, T., Do Santos, R., & Barroso, B. (2015). Estudio de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2). *Ingenieria Sanitaria y Ambiental*, 347-352.
- Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., & Kaul, S. (2001). A Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent. *Water Res.*, 35, 2129-2136.
- Tang, W., & Tassos, S. (1997). Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Research*, v 31, n 5, 1117-1125.
- Truong, G., Laat, J., & Legube, B. (2004). Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H_2O_2 . *Water Research*, v. 38, 2384-2394.
- Zazo, J. (2004). *Oxidación de fenol de aguas residuales mediante $H_2O_2/Fe^{2+}/Carbón$ activo*. Madrid: Universidad Autonoma de Madrid-Tesis doctoral.

ANEXOS

ANEXO A: NTP: ISO 5667 – 10-2112

ANEXO B: CONSTANCIA DE RECEPCIÓN DE MUESTRAS

ANEXO C: CERTIFICADO DE ANÁLISIS

ANEXO D: TABLAS CORRESPONDIENTE A LOS RESULTADOS DEL DISEÑO
EXPERIMENTAL

ANEXO E: EVIDENCIAS FOTOGRÁFICAS

ANEXO A

NTP: ISO 5667 – 10-2112

NORMA TÉCNICA	NTP-ISO 5667-10
PERUANA	2012

Comisión de Normalización y de Fiscalización de Barreras Comerciales no Arancelarias-INDECOPI
Calle de La Prosa 104, San Borja (Lima 41) Apartado 143 Lima, Perú

CALIDAD DE AGUA. Muestreo. Parte 10: Guía para el muestreo de aguas residuales

WATER QUALITY. Sampling. Part 10: Guidance on sampling of waste waters

(EQV. ISO 5667-10:1992 Water quality -- Sampling -- Part 10: Guidance on sampling of waste waters)

2012-09-19

1ª Edición

R.0084-2012/CNE-INDECOPI. Publicada el 2012-10-12

Precio basado en 24 páginas

LC.S.: 13.060.30

ESTA NORMA ES RECOMENDABLE

Descriptor: Calidad, agua, muestreo, guía, agua residual, residual

PREFACIO

A RESEÑA HISTÓRICA

A.1 La presente Norma Técnica Peruana ha sido elaborada por el Comité Técnico de Normalización de Tecnología química, Subcomité de Calidad de agua, mediante el Sistema 1 o de Adopción, durante los meses de marzo a julio de 2012, utilizando como antecedente a la norma ISO 5667-10:1992 Water quality -- Sampling -- Part 10: Guidance on sampling of waste waters).

A.2 El Comité Técnico de Normalización de Tecnología química presentó a la Comisión de Normalización y de Fiscalización de Barreras Comerciales no Arancelarias -CNB-, con fecha 2012-08-01, el PNTP-ISO 5667-10:2012, para su revisión y aprobación, siendo sometido a la etapa de discusión pública 2012-08-16. No habiéndose presentado observaciones fue oficializada como Norma Técnica Peruana NTP-ISO 5667-10:2012 CALIDAD DE AGUA. Muestreo. Parte 10: Guía para el muestreo de aguas residuales, 1ª Edición, el 12 de octubre de 2012.

A.3 Esta Norma Técnica Peruana es una adopción de la norma ISO 5667-10:1992. La presente Norma Técnica Peruana presenta cambios editoriales referidos principalmente a terminología empleada propia del idioma español y ha sido estructurada de acuerdo a las Guías Peruanas GP 001:1995 y GP 002:1995.

B. INSTITUCIONES QUE PARTICIPARON EN LA ELABORACIÓN DE LA NORMA TÉCNICA PERUANA

Secretaría	COLEGIO DE QUÍMICOS DEL PERÚ
Secretaría CTN	Betty Chung Tong
Presidente SCTN	Mammel Siña
Secretara SCTN	Milagros Ramírez Arroyo

ENTIDAD	REPRESENTANTE
ANA	Ney Rivera Richard Torres
CERPER	Soraya Guzmán
CITCA SAC	Luz Castañeda
CONSULTOR	Nelly Nakamatsu
CORLAB	Felipe Campos Veronica Moreau
DIGESA	Luz Marina Baca Adela Vega
IMARPE	Maria E. Jacinto.
J. RAMON	Rosy Tumbalobos
PRODUCE	Oscar Guillen Jonathan Romero
SEDALIB	Victor Alvarez
SEDAPAL	Miriam Vasquez

—ooOoo—

CALIDAD DE AGUA. Muestreo. Parte 10: Guía para el muestreo de aguas residuales

1. ALCANCE

Esta Norma Técnica Peruana contiene detalles sobre el muestreo de aguas residuales domésticas y aguas residuales industriales¹; es decir el diseño de programas y técnicas de muestreo para la recolección de muestras. Cubre las aguas residuales en todas sus formas, o sea, las aguas residuales industriales y las aguas residuales domésticas sin tratar o tratadas.

El muestreo de derrames accidentales no está incluido, no obstante los métodos descritos aquí, en ciertos casos pueden ser aplicables.

1.1 Objetivos

Un programa de muestreo puede estar basado en muchos objetivos diferentes. Algunos de los más comunes son:

- Determinar la concentración de contaminantes en un flujo de aguas residuales;
- Determinar la carga de contaminantes que transporta un flujo de aguas residuales;
- Proporcionar datos para la operación de una planta de tratamiento de aguas residuales;
- Realizar ensayos para determinar si en una descarga determinada se mantienen los límites de concentración;
- Realizar ensayos para determinar si en una descarga determinada se mantienen los límites de carga;

¹ Los desagües industriales son denominados aguas residuales no domésticas.

- Suministrar datos para la valorización del pago por descarga de aguas residuales.

Cuando se diseñe un programa de muestreo de aguas residuales, es esencial que se tenga el objetivo del estudio claro, de esa manera la información que se obtenga a partir del estudio, corresponda estrechamente con la información requerida.

Generalmente, los objetivos de muestreo son el control de calidad o caracterización de la calidad, tal como se describe en el apartado 1.1.1 y el apartado 1.1.2.

1.1.1 Caracterización de la calidad

La caracterización de la calidad apunta a determinar la concentración o carga de contaminantes en un flujo de aguas residuales, generalmente durante un periodo de tiempo prolongado, por ejemplo, para monitorear el cumplimiento con una norma, para determinar tendencias, para proporcionar datos sobre la eficiencia del proceso de una unidad o suministrar datos sobre carga, para propósitos de planeamiento y/o diseño.

1.1.2 Control de calidad

El objetivo del control de calidad puede ser uno de los siguientes:

- a) Suministrar datos para el control a corto o a largo plazo de la operación de plantas de tratamiento de aguas residuales (por ejemplo: control de crecimiento de biomasa en unidades de lodos activados, control de procesos de digestión anaeróbica, control de plantas de tratamiento de efluentes industriales).
- b) Suministrar datos para la protección de plantas de tratamiento de aguas residuales (por ejemplo: proporcionar protección a las plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas contra los efectos perjudiciales de efluentes industriales, para identificar el origen de estas aguas residuales no deseadas).
- c) Suministrar datos para control de polución (por ejemplo, controlar las operaciones de eliminación de desechos en tierra, el mar o cursos de agua).

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Técnica Peruana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda Norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquellos que realicen acuerdos con base en ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones recientes de las normas citadas seguidamente. El Organismo Peruano de Normalización posee, en todo momento, la información de las Normas Técnicas Peruanas en vigencia.

2.1	ISO 2602:1980	Statistical interpretation of test results – Estimation of the mean – Confidence interval
2.2	ISO 2854:1976	Statistical interpretation of data -Techniques of estimation and tests relating to means and variances
2.3	ISO 5667-1:1980	Water quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes
2.4	ISO 5667-2:1991	Water quality - Sampling - Part 2: Guidance on sampling techniques
2.5	ISO 5667-3:1985	Water quality - Sampling - Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples
2.6	ISO 5667-5:1991	Water quality - Sampling - Part 5: Guidance on sampling of drinking water and - water used for food and beverage processing
2.7	ISO 6107-2:1989	Water quality - Vocabulary - Part 2

3. DEFINICIONES

Para los propósitos de esta parte de ISO 5667, se aplican las siguientes definiciones, tomadas de la ISO 6107-2.

3.1 **muestra compuesta:** Dos o más muestras o submuestras mezcladas en proporciones apropiadas conocidas (ya sea de forma discreta o continua), a partir de las cuales se puede obtener el resultado promedio de una característica deseada. Por lo general, las proporciones están basadas en mediciones de tiempo y de flujo.

3.2 **línea de muestreo:** Conducto que va de la sonda de muestreo al punto de entrega de la muestra o al equipo de análisis.

3.3 **punto de muestreo:** Posición precisa donde se toman las muestras, dentro de un lugar de muestreo.

3.4 **muestra simple:** Muestra discreta tomada aleatoriamente (con relación a tiempo y/o ubicación) de un cuerpo de agua.

4. EQUIPOS DE MUESTREO

4.1 Recipientes de muestra

El laboratorio encargado del análisis de las muestras debe ser consultado sobre el tipo de recipiente que se debe utilizar para la colecta de muestras, almacenamiento y transporte.

Las normas ISO 5667-2 e ISO 5667-3 contienen información detallada en la selección de envases de muestra.

El recipiente de la muestra tiene que prevenir las pérdidas debidas a adsorción, volatilización y la contaminación por sustancias externas.

Los factores a considerar en la selección del recipiente son:

- Alta resistencia a la rotura;
- Un sellado eficiente;
- Facilidad de abrirlo;
- Buena resistencia a temperaturas extremas;
- Tamaño, forma y peso apropiado;
- Buenas posibilidades para la limpieza y reuso.
- Disponibilidad y costo razonable.

Para el muestreo de aguas residuales, los recipientes de plásticos son los más recomendables para la mayoría de los parámetros. Existen algunas excepciones donde los recipientes deben ser de vidrio, por ejemplo los análisis para

- Aceites y grasas;
- Hidrocarburos;
- Detergentes;
- Pesticidas.

Si se colecta muestras de aguas residuales esterilizadas o desinfectadas, los recipientes y los aparatos deben estar esterilizados (por ejemplo, véase ISO 5667-5).

4.2 Tipo de aparato

4.2.1 Equipo de muestreo manual

El equipo más simple utilizado en la toma de muestras de aguas residuales consta de un balde, cucharón, o una botella de boca ancha que puede ser acoplado a un mango de una longitud adecuada.

El volumen no debe ser menor a 100 ml. Cuando se preparan las muestras compuestas utilizando las muestras obtenidas manualmente, el volumen del balde, cucharón o botella debe estar bien definida y conocida con una precisión de $\pm 5\%$. Las muestras que se obtienen manualmente también se puede tomar con un muestreador Ruttner o Kemmerer, que consta de un tubo de 1 litro a 3 litros de volumen con una tapa articulada en cada extremo del tubo, o muestreadores que operan con un principio similar.

El equipo de muestreo manual debe ser de un material inerte que no influya en los análisis que se llevarán a cabo en las muestras posteriormente (véase la ISO 5667-2).

Antes de comenzar el muestreo, el equipo debe ser limpiado con detergente y agua, o como lo indique el fabricante del equipo, y finalmente enjuagar con agua. El equipo de muestreo puede lavarse antes de su uso en la corriente de aguas residuales del cual se extrae la muestra con el fin de minimizar el riesgo de contaminación. Se debe prestar especial atención a enjuagar después de la limpieza, si los análisis objeto de estudio son los detergentes. El equipo de muestreo no se puede lavar en el flujo de aguas residuales, cuando esto influya en el análisis a llevarse a cabo posteriormente (por ejemplo, análisis de aceites y grasas, y el análisis microbiológico).

4.2.2 Equipo de muestreo automático

Un número de dispositivos comercialmente disponibles permiten un muestreo continuo o una serie de muestras que se recogen de forma automática. A menudo son fácilmente portátiles y puede ser utilizado para cualquier tipo de aguas residuales. Hay dos tipos de muestreadores automáticos disponibles, proporcional al tiempo y proporcional al caudal (véase la ISO 5667-2), pero algunos de los equipos tienen ambas posibilidades. La toma de muestras se puede basar en los siguientes principios de la recolección de las muestras:

- Una cadena de la bomba (bomba patemoster);
- Aire comprimido y / o al vacío;
- Flujo continuo de las aguas residuales;
- Bombeo (a menudo por medio de una bomba peristáltica)

No se puede recomendar un solo principio como adecuado para todas las situaciones de toma de muestras. Al seleccionar el equipo de muestreo, deben tenerse en cuenta las siguientes consideraciones, y el Laboratorio debe determinar la importancia relativa de cada característica cuando se establecen los requisitos para una aplicación específica de muestreo.

- a) El muestreador debe ser capaz de tomar muestras compuestas ponderadas en el tiempo, por ejemplo, el muestreo sobre diferentes intervalos de tiempo de actividad de flujo para tasas de flujo constante.
- b) El muestreador debe ser capaz de tomar una serie de muestras discretas tomadas a intervalos fijos, tomados en recipientes individuales. Por ejemplo, cuando se estudia en periodos para identificar tramos de carga máxima.
- c) El muestreador debe ser capaz de tomar una sucesión de muestras compuestas en periodos cortos que se colecta en recipientes individuales. Esto también puede ser útil en el control de periodos específicos conocidos de interés.
- d) El muestreador debe ser capaz de tomar alícuotas de muestras compuestas, es decir, teniendo volúmenes variables de la muestra según el caudal de la corriente durante un período fijo de tiempo. Este equipo puede ser útil cuando se realizan los estudios de carga de sustrato.
- e) El muestreador debe ser capaz de tomar una sucesión de alícuotas de acuerdo al flujo, cada una debe estar en recipientes individuales. Esto puede ser útil cuando se trata de identificar los periodos de carga de sustrato variable, cuando los datos deben ser correlacionados con las tasas de flujo variable.

Las características enumeradas en los incisos a) al e) están referidos a los tipos de muestras que deben recogerse de acuerdo a 5.3.1. Además, el Laboratorio también debe considerar los objetivos y los siguientes atributos al momento de elegir el equipo de muestreo, a menos que las circunstancias hagan que algunos de ellos puedan no ser necesarios, en particular la capacidad de tomar muestras de una tubería a presión o de alcantarillado.

- f) La capacidad del muestreador para levantar las muestras a la altura requerida para cualquier situación elegida.
- g) Construcción resistente y un mínimo de componentes funcionales.
- h) Un número mínimo de partes expuestas o sumergidas en el agua.
- i) El muestreador debe ser resistente a la corrosión y sus componentes eléctricos deben estar protegidos contra la acción del hielo, humedad o una atmósfera corrosiva.
- j) El muestreador debe ser de diseño sencillo y fácil de mantener, operar y limpiar.
- k) La línea de muestreo desde el punto de entrada al punto de entrega de la muestra debe tener un diámetro interior mínimo de 9 mm para minimizar la obstrucción, y la succión debe ser protegida con el fin de prevenir la obstrucción de la línea de absorción.
- l) La velocidad de la succión de líquido debe ser de un mínimo de 0,5 m/s, con el fin de evitar la separación de fases en la línea de muestreo y la cámara de medición.
- m) La posibilidad de purgar las líneas de toma de muestras para recibir una nueva muestra.
- n) La precisión y exactitud de los volúmenes suministrados debe ser al menos 5 % del volumen previsto.
- o) El intervalo de tiempo entre muestras discretas debe ser ajustable desde 5 min a 1 h.
- p) Los recipientes de muestra y las uniones de los tubos deben ser tales que puedan separarse con facilidad, limpiarse y también ser reemplazados en el equipo de muestreo.
- q) Puede ser necesario para el muestreador tener compartimientos integrales para el almacenamiento de envases de muestra en la oscuridad de 0 °C a 4 °C durante el periodo de muestreo, y permitir la adición de preservantes químicos a las muestras antes o durante el periodo de muestreo.
- r) Los muestreadores portátiles deben ser ligeros, estar protegidos contra la manipulación y el vandalismo, ser resistentes a las inclemencias del tiempo, y ser capaz de operar bajo una amplia gama de condiciones ambientales.

- s) Los muestreadores deben ser capaces de operar durante períodos de muestreo suficientemente largos sin atención (varios días).
- t) Los muestreadores deben ser intrínsecamente libres de chispa con el fin de disminuir el riesgo de explosión, en particular en áreas en las que se pueden encontrar los disolventes orgánicos o volátiles de metano.
- u) Puede ser necesario para el muestreador operar durante el muestreo de la red a presión, y este factor debe ser considerado antes de la elección final del tipo de equipo a usar.

Al seleccionar el equipo de muestreo, el laboratorio también debe tener en cuenta que el manual de operación debe ser fácil de leer, y en un idioma que se entienda y apropiado para el operador. La disponibilidad de servicio post-venta y repuestos también debe ser considerado. Finalmente, es imperativo que los requerimientos de equipo para el suministro de electricidad o aire comprimido correspondan a la disponibilidad de servicios en el lugar donde el equipo se va a utilizar.

PRECAUCIONES DE SEGURIDAD: Se deben observar, en todo momento, los Requisitos Locales en materia de seguridad

5. PROCEDIMIENTO DE MUESTREO

5.1 Ubicación del punto de muestreo

PRECAUCIONES DE SEGURIDAD: Al seleccionar la ubicación del sitio de realización del muestreo, siempre se deben tener en cuenta los aspectos de seguridad y salud (Véase el capítulo 6).

5.1.1 Descripción general

Esta NTP presenta técnicas de muestreo que se pueden llevar a cabo en varios tipos de lugares, por ejemplo:

- a) al interior de plantas industriales (es decir, en las aguas residuales no tratadas);
- b) puntos de descarga de plantas industriales (combinadas con aguas residuales no tratadas);
- c) en sistemas urbanos de aguas residuales, incluyendo conductos presurizados y sistemas de gravedad;
- d) al interior de plantas de tratamiento de aguas residuales;
- e) en el efluente de plantas de tratamiento de aguas residuales.

En todos los casos, es esencial que el lugar seleccionado sea representativo del flujo de agua que se va a examinar.

Para la selección de los sitios de muestreo, inicialmente se debe llevar a cabo un estudio del sistema de alcantarillado. Con la realización de éste estudio, se pueden identificar los posibles sitios. Posteriormente, se debe realizar una inspección en el sitio, incluyendo estudios con indicadores químicos, según sea necesario, con el fin de asegurar que la ubicación del alcantarillado y el trayecto del flujo de aguas residuales corresponden a los planos y que el sitio seleccionado sea representativo para los fines del muestreo.

Se debe tomar como referencia la ISO 5667-1 para ser guiados en la planificación del programa de muestreo.

5.1.2 Muestreo en alcantarillado, canales y pozos

Antes de realizar el muestreo, se debe limpiar el sitio con el fin de retirar las incrustaciones, lodos, película bacteriana, etc. de las paredes.

Se recomienda escoger un sitio en el que el efluente tenga un flujo de alta turbulencia, para asegurar un buen mezclado. Frecuentemente la accesibilidad, la falta de seguridad del sitio, la falta de energía disponible puede impedir el uso de mejores sitios.

Dado que los conductos para efluentes son generalmente diseñados para ciertas condiciones de descarga de efluentes y descargas de aguas pluviales y para flujos mayores o más altos que aquellos que realmente se presentan, puede ocurrir con frecuencia que el agua discuta en

flujo laminar. En ausencia de un lugar con condiciones de flujo turbulento, tales condiciones pueden ser inducidas mediante la restricción del flujo, por ejemplo con un deflector o vertedero. La restricción debe hacerse de tal manera que no se produzca la sedimentación aguas arriba. El punto de la toma de muestra siempre puede estar ubicado aguas abajo de la restricción y como regla general debe estar situado por lo menos a 3 veces el diámetro del conducto aguas abajo de la restricción. La entrada de la sonda de la toma de muestras debería ubicarse preferiblemente frente a la dirección del flujo, pero puede colocarse después si existen demasiadas obstrucciones (véase el apartado 4.2.2.1).

NOTA 1: Si la mezcla es buena, justo aguas arriba del obstáculo, entonces el punto de recolección puede estar ubicado allí, cuidando de que no recolecte sedimentos y asegurando que la recolección del agua esté debajo del nivel del líquido.

Cuando resulte factible, se recomienda establecer sitios de muestreo permanente, teniendo cuidado de asegurar condiciones de muestreo reproducibles.

Antes de realizar el muestreo de descargas industriales¹, se deben observar y registrar las condiciones interiores de la planta (por ejemplo: procesos y tasas de producción) deberían ser anotados y registrados conjuntamente con cualquier peligro potencial, por ejemplo, pisos excesivamente mojados.

Como regla general, el punto de muestreo debe estar a 1/3 de la profundidad del agua del efluente, por debajo de la superficie del agua.

5.1.3 Plantas de tratamiento de aguas residuales

Cuando se escoge el sitio para el muestreo de las plantas de tratamiento de aguas residuales, es importante hacer referencia al objetivo del programa de recolección de datos, del cual el muestreo es una parte.

Los objetivos típicos son:

- Controlar la eficiencia de toda la planta de tratamiento; se recomienda recoger las muestras en el afluente principal y en los principales puntos de descarga.

¹ Los desagtes industriales son denominados aguas residuales no domésticas.

- Controlar la operación de las unidades del proceso o el grupo de unidades, se recomienda recolectar las muestras en la entrada y punto de descarga de las unidades de interés.

Quando se realiza el muestreo en las entradas² de las plantas, se debe considerar cuidadosamente el objetivo del programa de muestreo. Es posible que en algunas situaciones sea necesario realizar el muestreo de las aguas residuales sin tratar, en la mezcla con el líquido de procesamiento recirculado (por ejemplo, en la evaluación de la eficiencia del tanque de sedimentación primario y de las cargas aplicadas). En otros casos, puede ser necesario excluir el efecto de éstos líquidos (por ejemplo, cuando se recolectan datos destinados a evaluar cargas domésticas o industriales a una planta o para apoyar al control de efluentes industriales).

Se puede facilitar un muestreo representativo utilizando sitios ubicados aguas abajo de un canal de aforo o vertedero (Véase el apartado 5.1.2).

Quando se realiza muestreo a los efluentes de procesos que emplean más de una unidad de tratamiento individual (por ejemplo, varios tanques de sedimentación), es necesario asegurarse de que la muestra sea representativa de toda la corriente del efluente y no de una unidad de tratamiento específica (a menos que la unidad forme la base de un estudio específico).

Se deben realizar revisiones de los sitios de muestreo de la planta, para asegurar que cuando se realiza el muestreo, se tengan en cuenta los cambios pertinentes en la operación de los procesos de la unidad. Por ejemplo, la operación del filtro percolador se puede cambiar de una operación de "una pasada" a una de "recirculación" o "doble filtración alterna", la operación de la planta de tratamiento puede involucrar cambios en la forma en la que los líquidos de abastecimiento o retorno se introducen a la planta (por ejemplo, el retorno de las aguas residuales de los aliviaderos (tanques tormenta) de aguas pluviales, y los cambios en la posición en la cual los líquidos de procesamiento son devueltos a la planta de tratamiento).

Cada vez que se realice un muestreo de aguas residuales, se debe prestar mucha atención para superar o minimizar la heterogeneidad sustancial causada por los sólidos suspendidos que están presentes con frecuencia. Igualmente, cuando se realiza el muestreo de efluentes o descargas de procesos industriales, se puede presentar estratificación térmica de las corrientes separadas de estos efluentes, por lo que se deben tomar medidas para provocar la mezcla de estas corrientes antes del muestreo.

² Las entradas al ingreso a las plantas son denominadas afluentes.

5.1.4 Muestreo cualitativo

Es posible que sea necesario realizar el muestreo al ras de la superficie, con el fin de obtener información cualitativa acerca del material emulsionado y flotante. Los recipientes apropiados deben tener boca ancha, pero se debe solicitar las recomendaciones a seguir al respecto al laboratorio receptor.

5.2 Frecuencia y tiempo de realización del muestreo

5.2.1 Aspectos generales

Este apartado hace referencia a la frecuencia del muestreo, es decir, el número de muestras que se deben tomar, la duración del periodo de muestreo y la hora en la que debe realizarse dicho muestreo.

5.2.2 Número de muestras

La ISO 5667-1 presenta directrices generales acerca del tiempo y la frecuencia del muestreo. Este apartado contiene directrices más específicas para el muestreo de aguas residuales.

La concentración de las diferentes sustancias que se determinan en una corriente de efluentes variará debido a cambios aleatorios y sistemáticos. La mejor solución técnica para determinar los valores reales sería el uso de un instrumento automático en línea (on-line), que suministre análisis continuos de las determinaciones de interés. Sin embargo, esta técnica pocas veces es aplicable, debido a que la instrumentación adecuada para las determinaciones de interés no es apropiada para aplicación en campo, no se encuentra a disposición o es demasiado costosa.

Por esta razón, se recomienda que los análisis de agua estén basados en muestras tomadas a intervalos regulares durante un periodo determinado (es decir, el periodo de control). Se recomienda también que las muestras sean muestras compuestas, a menos que las determinaciones que se van a llevar a cabo prohíban el uso de una muestra compuesta. La selección del número necesario de muestras tomadas durante cada periodo de control se debe realizar de acuerdo con las técnicas estadísticas (Véase las normas ISO 2602, ISO 2854 e ISO 5667-1).

5.2.3 Tiempo de muestreo

El objetivo de un programa de muestreo con frecuencia determina cuando y como se recoge la muestra.

En general, al realizar el muestreo de aguas residuales y efluentes, es normal tener en cuenta las siguientes fuentes de variación en la calidad:

- a) variaciones diurnas (es decir, variabilidad en el día);
- b) variaciones entre los días de la semana;
- c) variaciones entre las semanas;
- d) variaciones entre meses y temporadas climáticas;
- e) tendencias

Si hay muy poca variación diurna o de un día a otro, o no la hay, entonces tiene relativamente poca importancia la hora particular del muestreo o el día de la semana en que se realice. La solución entonces, es realizar el muestreo de manera uniforme durante el año, pero a cualquier hora del día y cualquier día en la semana (se escogen por conveniencia).

Si es importante la identificación de la naturaleza y magnitud de la carga pico, el muestreo se debe restringir a aquellos periodos del día, semana o mes, en que se sabe que se presentan las cargas pico.

Cuando se estudian las descargas de efluentes industriales tanto estacionales o que operan de forma discontinua, puede ser muy importante relacionar las horas del muestreo con el proceso particular que se está controlando. En cualquier caso, la descarga no será continua y en el programa de muestreo se deberá tener en cuenta este hecho.

El muestreo para la detección de tendencia se debe planificar con mucho cuidado. Por ejemplo, cuando se detectan tendencia sobre una base mes a mes, es apropiado realizar el muestreo siempre el mismo día de la semana, con el fin de eliminar las variaciones diurnas, diarias, de la variabilidad de datos en conjunto, permitiendo de esta manera detectar las tendencias de una forma más eficiente.

NORMA TÉCNICA
PERUANA

 NTP-ISO 5667-10
15 de 24

Cuando se ha llegado a una decisión acerca del número de muestras, de acuerdo con el apartado 5.2.2 se debe determinar el horario del muestreo. Normalmente se deben tomar las muestras a intervalos fijos durante todo el periodo de control. Este puede ser de 1 año, varios meses, o incluso periodos menores.

Si el periodo de control es de 1 año, los días del muestreo se pueden determinar de la fórmula (1) para un número de muestras, n , aproximadamente mayor de 25 y de la fórmula (2), para un número de muestras aproximadamente menores de 25.

La fórmula (1) indica durante los cuales debería realizarse el muestreo

$$A + \frac{365}{n}, A + \frac{365 \times 2}{n}, A + \frac{365 \times 3}{n}, \dots, A + \frac{365 \times n}{n} \quad (1)$$

Donde;

n = es el número de muestras
 A = es un número aleatorio en el intervalo entre $-365/n$ y 0.

La fórmula (2) indica durante las cuales el muestreo debería realizarse. El día de cada semana debe ser determinado para que las muestras sean tomadas en cada día de la semana.

$$B + \frac{52}{n}, B + \frac{52 \times 2}{n}, B + \frac{52 \times 3}{n}, \dots, B + \frac{52 \times n}{n} \quad (2)$$

Donde:

n = es el número de muestras
 B = es un número aleatorio en el intervalo entre $52/n$ y 0

Véase Anexo B.

Para otros periodos de control se puede utilizar una fórmula similar, por ejemplo, un mes, tres meses, 6 meses, etc. El periodo seleccionado deberá abarcar las variaciones estacionales.

Después de determinar los intervalos y el día o número de semanas, se debería asegurar que el muestreo no conlleva riesgo alguno de error sistemático, por ejemplo, por tomar siempre las muestras un día en particular, o por omitir sistemáticamente días de la semana en particular.

5.2.4 Duración de cada periodo de muestreo

Este apartado hace referencia a la selección del periodo en el cual se va a tomar una muestra compuesta. Para la selección del periodo se deben tener en cuenta dos factores:

- a) El objetivo del muestreo. Por ejemplo, puede ser necesario evaluar la carga orgánica promedio en un flujo para varios periodos de 24 h, en cuyo caso serán adecuadas muestras compuestas proporcionales de flujo diario.
- b) La estabilidad de la muestra. En el ejemplo presentado en el literal a), no sería necesariamente práctico extender el periodo de composición más de 24 h, ya que se puede deteriorar el componente orgánico en la muestra que se estudia.

El periodo de muestreo en su conjunto puede variar de unas pocas horas, en el que se hace un seguimiento de rastreo de materia orgánica volátil, hasta de varios días, en el cual se controlan especies inorgánicas estables.

Con frecuencia la estabilidad de la muestra puede limitar la duración del periodo de muestreo. En estos casos, se debería hacer referencia a las técnicas analíticas específicas que se van a emplear, y consultar al laboratorio receptor, con el fin de aplicar las medidas de conservación correctas. Las ISO 5667-3 y el apartado 5.4 proporcionan mayores detalles sobre la conservación y almacenamiento de las muestras.

5.3 Selección del método de muestreo

5.3.1 Tipos de muestras

Es común distinguir entre dos tipos de muestras:

- a) muestras puntuales;

- b) muestras compuestas.

5.3.1.1 Muestras puntuales

En una muestra puntual se toma de una vez todo el volumen de la muestra. Las muestras puntuales son útiles para determinar la composición de las aguas residuales en un momento determinado, en los casos en que con pequeñas variaciones en el volumen y composición de las corrientes residuales, una muestra puntual puede ser representativa de la composición durante un periodo de tiempo mayor.

Las muestras puntuales son esenciales cuando el objetivo de un programa de muestreo es evaluar la conformidad con normas no relacionadas con calidad promedio. En los casos en que la conformidad con la calidad se juzga con base en la calidad promedio de los efluentes, se deben utilizar siempre muestras compuestas.

Para algunas determinaciones sólo se pueden utilizar muestras puntuales. Por ejemplo, esto sucede con el aceite y las grasas, el oxígeno disuelto, el cloro y el sulfuro. Aquí el resultado será diferente si los análisis no se realizan (o comienzan) inmediatamente después de la recolección de la muestra, y si no se va a utilizar de una vez todo el volumen de la muestra. Por lo general, las muestras puntuales se toman manualmente, aunque también se puede utilizar equipo para muestreo automático.

5.3.1.2 Muestras compuestas

Las muestras compuestas se preparan mezclando varias muestras puntuales o mediante la recolección de una fracción continua de la corriente de aguas residuales. Existen dos tipos de muestras compuestas:

- a) muestras compuestas por tiempo;
- b) muestras compuestas por flujo.

Las muestras compuestas por tiempo están conformadas por muestras puntuales de igual volumen, tomadas a intervalos constantes durante el periodo de muestreo.

Las muestras compuestas por tiempo son apropiadas cuando es de interés la calidad promedio de las aguas residuales o efluente (por ejemplo, cuando se determina el cumplimiento con una norma con base en la calidad promedio, o cuando se determina el grado de concentración promedio de las aguas residuales para propósitos de diseño, y en los casos en que el flujo de aguas residuales es constante).

Las muestras compuestas por flujo están conformadas por muestras puntuales tomadas y mezcladas de tal manera que el volumen de muestra es proporcional al flujo o volumen del efluente durante el periodo de muestreo (Véase la ISO 5667-2). Se recomienda utilizar muestras compuestas por flujo cuando el objetivo del muestreo es la determinación de cargas de contaminantes (por ejemplo: la carga de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) a una planta de tratamiento de aguas residuales, porcentaje de remoción de sólidos, carga de nutrientes y otras determinaciones ambientales).

Una muestra compuesta por flujo se puede tomar a intervalos constantes, pero con volúmenes de muestra variables proporcionales al flujo en el momento del muestreo, o como muestras puntuales de volumen igual, que se toman en el momento en que cantidades fijas de efluente han pasado el punto de muestreo.

Tanto en el muestreo de muestras compuestas por flujo como en el de la muestra compuesta por tiempo, el volumen de cada muestra puntual debe ser mayor de 50 ml. Con frecuencia es recomendable que las muestras puntuales tengan un volumen entre 200 ml a 300 ml, con el fin de que sean representativas.

5.3.2 Mediciones continuas

Como una alternativa al muestreo y a los análisis, en muchos casos se puede llevar a cabo una medición continua. Estas mediciones continuas se pueden realizar directamente en la corriente de aguas residuales o en un loop (circuito) de muestra. Las mediciones se realizan utilizando electrodos o equipos automáticos de análisis equipados con un aparato registrador de datos. Cuando es técnicamente posible y se justifica económicamente, el uso de esta técnica puede proporcionar información considerable sobre aplicaciones de tratamiento de aguas residuales, debido a que la amplia variación en la calidad de las aguas residuales generalmente se puede cuantificar bien. Aunque la gama de equipos para control continuo de aguas residuales es limitada, existen muchas aplicaciones en las que esta técnica puede ser competitiva con las técnicas de muestreo (por ejemplo: medición de pH, temperatura, oxígeno disuelto).

5.4 Preservación de la muestra, transporte y almacenamiento

ISO 5667-3 proporciona detalles acerca de la manera de preservar, transportar y almacenar muestras para análisis de agua.

La forma más común de preservar las muestras de aguas residuales es refrigerarla a una temperatura entre 0 °C y 4 °C. Cuando se refrigera a ésta temperatura y se almacena en la oscuridad, la mayoría de las muestras son normalmente estables durante un máximo de 24 h. Más detalles se pueden encontrar en ISO 5667 – 3.

Para algunas determinaciones, la estabilidad a largo plazo se puede obtener mediante congelamiento (a una temperatura inferior a -18 °C).

Al recoger muestras compuestas durante periodos prolongados, la preservación debe ser parte integral de la operación de muestreo.

Es posible que sea necesario utilizar más de un dispositivo de muestreo, para permitir la toma de muestras preservadas y sin preservar.

El laboratorio responsable del análisis de las muestras debería siempre ser consultado con relación a la selección del método de preservación y posterior transporte y almacenamiento.

6. ASPECTOS RELATIVOS A LOS RIESGOS DURANTE EL MUESTREO

En el capítulo 7 de la ISO 5667-1 presenta directrices sobre precauciones de seguridad. Sin embargo, estas directrices, al igual que las de esta NTP no se pueden sustituir por reglas y reglamentaciones nacionales y/o locales.

6.1 Cuando se trabaja en alcantarillados, pozos sépticos, estaciones de bombeo y plantas de tratamiento de aguas residuales, se debe tener conocimiento de lo siguiente:

- a) el peligro de explosión causado por las mezclas de gases explosivos en el sistema de alcantarillado;
- b) el riesgo de envenenamiento por gases tóxicos, por ejemplo, sulfuro de hidrogeno (H_2S) y monóxido de carbono (CO);
- c) el riesgo de sofocación causada por la falta de oxígeno;
- d) el riesgo de enfermedades causadas por organismos patógenos presentes en las aguas residuales;
- e) el riesgo de heridas físicas debidas a caídas o deslizamientos;
- f) el riesgo de ahogamiento;
- g) el riesgo de impacto de objetos que caen.

6.2 Antes de entrar en un espacio confinado, se debe seguir el siguiente procedimiento, tanto en la parte superior como en el fondo:

- a) Verificar si hay riesgo de explosión, utilizando un explosímetro o dispositivo similar;
- b) Verificar la presencia de H_2S y CO , y cualquier otro gas tóxico cada vez que sea necesario, utilizando un detector de gases apropiado;
- c) Verificar que el nivel de oxígeno en el aire sea suficiente [es decir aproximadamente 20 % (v/v)].

Si estas verificaciones confirman que las condiciones de trabajo no son aceptables, el alcantarillado o pozo de inspección se debe ventilar hasta que se obtengan las condiciones aceptables. Entonces se procederá a realizar el ensayo, teniendo en cuenta los siguientes aspectos.

- d) No se debe ingresar a un espacio confinado a menos que en el exterior permanezcan suficientes personas en caso de que sea necesario realizar un rescate. Cada persona que entre a un espacio confinado deberá usar un arnés de rescate que está comunicado con el exterior por medio de una cuerda de seguridad. Todo el personal debe estar en comunicación directa y permanente.

e) Cualquier persona que entre en un pozo de inspección o espacio confinado deberá portar un equipo de respiración aun cuando la atmósfera del lugar ya haya sido revisada antes de entrar. Al menos dos miembros del equipo de rescate que se encuentran en el exterior deberán tener a mano un aparato de respiración (careta) que cubre todo el rostro (full-face), en el caso de que deban efectuar un rescate.

f) Se debe vestir ropa de protección, que incluye overol, botas de caucho, guantes y casco de seguridad.

g) Mientras la persona se encuentra en el espacio confinado, debe portar el equipo de monitoreo atmosférico apropiado. Si este equipo indica el desarrollo de condiciones atmosféricas peligrosas, todas las personas que se encuentran en el espacio confinado deben salir inmediatamente. Este espacio confinado se debe ventilar hasta que se demuestre que la atmósfera es apta para respirar.

h) Se deben observar altos niveles de higiene personal siempre que exista la posibilidad de tener contacto con las aguas residuales. Nadie debería comer, tomar líquidos ni fumar, hasta que se haya bañado exhaustivamente. También se debe lavar y desinfectar la ropa y el equipo después de utilizarlos.

6.3 En muchos países existen requisitos legales sobre vacunación de las personas que trabajan en contacto con aguas residuales. El personal involucrado en la toma de muestras de aguas residuales debería cumplir estos requisitos.

6.4 El muestreo en áreas urbanas a menudo se realiza en el alcantarillado y buzón o cámara de inspección ubicados en las vías públicas. En estos casos, el tráfico puede ser un riesgo serio. Si es necesario interrumpir el tráfico, se deben hacer previamente los arreglos adecuados con la policía o las autoridades locales. Es muy importante utilizar las señales y luces de advertencia. Aun cuando se tomen todas las precauciones, el personal que realiza el muestreo debe ser consciente del peligro.

7. IDENTIFICACIÓN Y REGISTRO DE MUESTRAS

El formato para el informe del muestreo debe incluir los siguientes datos, según el caso:

- punto de muestreo;
- designación abreviada del punto de muestreo;

- fecha de inicio y suspensión del muestreo;
- hora de inicio y suspensión del muestreo;
- duración del periodo de muestreo;
- propósito del muestreo;
- detalles del método de muestreo;
- detalles de los ensayos de campo.

Se deben registrar los aspectos característicos de cada caso individual, bajo el título "comentarios" (Véase el anexo A). Por regla general, el investigador responsable debería determinar el programa de ensayo, el volumen de la muestra y los puntos ocasionales de muestreo.

El informe del muestreo se debe llenar tanto en los puntos de muestreo permanentes como ocasionales.

Según se considere apropiado, el informe de muestreo deberá ir acompañado de un croquis en el que se identifique el sitio y se presenten los detalles importantes que pueda influir en la calidad del muestreo, tales como rutas del tráfico, construcciones y la disposición de la planta, etc.

Bajo el título "comentarios" se deben presentar detalles sobre aspectos tales como condiciones de preservación y almacenamiento antes de su entrega en el laboratorio y los cambios observados posteriormente, las muestras de control tomadas por otros investigadores, la presencia de testigos y también (en caso de incidentes de contaminación o emergencias) la naturaleza, origen y volumen de las sustancias peligrosas sospechosas y las partes afectadas.

El anexo A proporciona un ejemplo de informe de muestreo para muestras de aguas residuales domésticas e industriales.

NORMA TÉCNICA
PERUANA

NTP-ISO 5667-10
23 de 24

ANEXO A
(NORMATIVO)

INFORME – MUESTREO DE AGUAS RESIDUALES
DOMÉSTICAS E INDUSTRIALES

Ubicación:			
código (s) del nombre:			
Método de muestreo:		Puntual:.....	
		Compósito tiempo:.....	
		Compósito-flujo:.....	
		Equipo utilizado:.....	
Intervalo de tiempo o del flujo entre muestras:.....			min o m ³
Volumen de las muestras puntuales:.....			ml
Inicio del muestreo:.....(fecha y hora)			
Finalización del muestreo:.....(fecha y hora)			
Método de preservación:			
Mediciones en campo			
Ensayo	Resultados	Unidad	Tiempo
Procedimientos de control de calidad:			
Comentarios sobre el muestreo:			
Nombre, fecha y firma:			

 NORMA TÉCNICA
PERUANA

 NTP-ISO 5667-10
24 de 24

ANEXO B (INFORMATIVO)

CASO PRÁCTICO

La fórmula (1) indica durante los cuales debería realizarse el muestreo

$$A + \frac{365}{n}, A + \frac{365 \times 2}{n}, A + \frac{365 \times 3}{n}, \dots, A + \frac{365 \times n}{n} \quad (1)$$

Donde:

n = es el número de muestras
 A = es un número aleatorio en el intervalo entre $-365/n$ y 0.

Ejemplo:

Para:

n = 30
 El intervalo será = 0 - 12

Si $A=0$, los días del año son: $(0+365/30), (0+365 \times 2/30)$... días del año estimados son: 12, 24, 37, 49, 61, 73, 85, 97, 110, 122, 134, 146, 158, 170, 183, 195, 207, 219, 231, 243, 256, 268, 280, 292, 304, 316, 329, 341, 353, 365.

La fórmula (2) indica durante las cuales el muestreo debería realizarse. Se debe determinar el día de cada semana, de manera que las muestras se tomen en cualquier día de la semana.

$$B + \frac{52}{n}, B + \frac{52 \times 2}{n}, B + \frac{52 \times 3}{n}, \dots, B + \frac{52 \times n}{n} \quad (2)$$

Ejemplo:

Para:

n = 10,
 El intervalo será = 0 - 5,

Si $B=0$, las Semanas del año son: $(0+52/10), (0+52 \times 2/10)$... semanas del año estimadas son: 5, 10, 16, 21, 26, 31, 36, 42, 47, 52.

ANEXO B

CONSTANCIA DE RECEPCIÓN DE MUESTRAS



Universidad Nacional del Altiplano-Puno
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA
LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD-LCC



"Año de la Diversificación Productiva y del Fortalecimiento de la Educación"

10-2017

FICHA DE RECEPCION DE MUESTRA

ASUNTO : Análisis Físico Químico de: Agua (X); Suelo ();
Otro () Especifique: Agua Residual Lactosuero

PROCEDENCIA: Río (); Manantial (); Pozo (X); Laguna (); Otro ()

ESPECIFIQUE: Tanques de almacenamiento de lactosuero Planta de lácteos "Ecolácteos" Huata

Lugar: Planta de Lácteos, Distrito: Huata, Provincia: Puno - Puno.

PROYECTO: REDUCCIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN LACTOSUEROS MEDIANTE EL PROCESO FENTON

INTERESADO: Bach. Alfredo Menéndez Escarcena Cel.: 987 - 755412

MOTIVO : Control de calidad para (marque con X): Consumo Humano (); Acuicultura (); Concreto (); Riego (); Otro. (X).

Especifique: Control de calidad

FECHA DE MUESTREO: 10/07/2017

RESPONSABLE: Alfredo Menéndez Escarcena

COD. MUESTRA: Boleta N°: M - 2158

OBSERVACIONES:

Las muestras fueron recepcionadas en cuatro frascos de vidrio de boca ancha de un litro de capacidad, y transportadas en maleta tipo Cooler.

RECEPCIONADO POR: Juan Ramón Calsin Turpo

Puno, CU 10 de julio del 2017

Ing. Juan Ramón Calsin Turpo
JP/Analista Químico
CIP: 142913

ANEXO C

CERTIFICADO DE ANÁLISIS



Universidad Nacional del Altiplano - Puno
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD



N° 0245

Certificado de Análisis

LQ-2017

ASUNTO : Análisis Físico Químico de: LACTOSUERO
PROCEDENCIA : Planta de lácteos "Ecolácteos", Distrito de Huata, Provincia de Puno - Puno
PROYECTO : Ejecución de Tesis "REDUCCIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN LACTOSUEROS MEDIANTE EL PROCESO FENTON"
INTERESADO : Bach. Alfredo Menéndez Escarcena
MOTIVO : Control de calidad
MUESTREO : 10/08/2017, por el interesado
ANÁLISIS : 10/08/2017
COD. MUESTRA : B - 2158

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS:

Aspecto : Líquido
 Color : Blanco crema

CARACTERÍSTICAS FÍSICO - QUÍMICAS

Parámetros	Unid.	Valores		Método analítico
		Iniciales (ST)*	Finales (CT)*	
Demanda Química Oxígeno	g/L	50.65	10.67	Digestión Cerrada/ $K_2Cr_2O_7$
Potencial de Hidrógeno	pH	5.60	7.10	pH-metro
Sólidos Totales	g/L	37.54	10.06	Gravimetría/105 °C
Sólidos Volátiles	g/L	23.90	3.73	Gravimetría/550 °C
Sólidos Totales Disueltos	g/L	13.35	4.88	Electrometría
Conductividad Eléctrica	mS/cm	27.56	10.10	Electrometría

* ST: Sin Tratamiento; CT: Con Tratamiento

OBSERVACION

1.- Temperatura promedio de análisis: 14.5 °C.

Puno, C.U. 29 de setiembre del 2017.

VºBº

Ing. M. Sc. Esteban Tello Palma
DECANA F.I.Q.

Ing. M. Sc. María Rodríguez Mejía
Jefe Laboratorio Control de Calidad
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
UNA-PUNO

ANEXO D

TABLAS CORRESPONDIENTE A LOS RESULTADOS DEL DISEÑO
EXPERIMENTALTabla C1: Matriz experimental 2^3 de Box-Behnken, para el proceso Fenton.

N° Exp	Factores	$X_1 = A$	$X_1 = B$	$X_1 = C$	Y_1
	BLOQUE	$[H_2O_2]$ mg/L	$[Fe^{2+}]$ mg/L	Tiempo min	$[DQO]$ mg/L
1	1	-1	-1	0	Y_1
2	1	1	-1	0	Y_2
3	1	-1	1	0	Y_3
4	1	1	1	0	Y_4
5	1	-1	0	-1	Y_5
6	1	1	0	-1	Y_6
7	1	-1	0	1	Y_7
8	1	1	0	1	Y_8
9	1	0	-1	-1	Y_9
10	1	0	1	-1	Y_{10}
11	1	0	-1	1	Y_{11}
12	1	0	1	1	Y_{12}
13	1	0	0	0	Y_{13}
14	1	0	0	0	Y_{14}
15	1	0	0	0	Y_{15}
16	2	-1	-1	0	Y_{16}
17	2	1	-1	0	Y_{17}
18	2	-1	1	0	Y_{18}
19	2	1	1	0	Y_{19}
20	2	-1	0	-1	Y_{20}
21	2	1	0	-1	Y_{21}
22	2	-1	0	1	Y_{22}
23	2	1	0	1	Y_{23}
24	2	0	-1	-1	Y_{24}
25	2	0	1	-1	Y_{25}
26	2	0	-1	1	Y_{26}
27	2	0	1	1	Y_{27}
28	2	0	0	0	Y_{28}
29	2	0	0	0	Y_{29}
30	2	0	0	0	Y_{30}

Fuente: elaboración propia según diseño estadístico Box-Behnken.

Tabla C2: Análisis de varianza para el diseño experimental Box Behnken.

Análisis de Varianza para [DQO]					
<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:[H ₂ O ₂]	216.899	1	216.899	12.62	0.0021
B:[Fe ₂ +]	604.668	1	604.668	35.19	0.0000
C:Tiempo	95.1113	1	95.1113	5.54	0.0296
AA	1862.55	1	1862.55	108.40	0.0000
AB	46.948	1	46.948	2.73	0.1148
AC	190.418	1	190.418	11.08	0.0035
BB	902.938	1	902.938	52.55	0.0000
BC	0.0098	1	0.0098	0.00	0.9812
CC	536.236	1	536.236	31.21	0.0000
bloques	0.00108	1	0.00108	0.00	0.9938
Error total	326.459	19	17.1821		
Total (corr.)	4386.74	29			

Fuente: elaboración propia según diseño estadístico Box-Behnken

Tabla C3: Matriz experimental desarrollada para los ensayos.

	Factores	X₁ = A	X₂ = B	X₃ = C	Y₁
N° Exp.	BLOQUE	[H₂O₂]	[Fe²⁺]	Tiempo	[DQO]
		mg/L	mg/L	min	mg/L
1	1	25	3,00	40	40,32
2	1	35	3,00	40	40,18
3	1	25	4,00	40	40,13
4	1	35	4,00	40	30,32
5	1	25	3,50	20	40,00
6	1	35	3,50	20	40,05
7	1	25	3,50	60	40,10
8	1	35	3,50	60	20,63
9	1	30	3,00	20	40,10
10	1	30	4,00	20	20,70
11	1	30	3,00	60	40,13
12	1	30	4,00	60	20,50
13	1	30	3,50	40	10,83
14	1	30	3,50	40	10,80
15	1	30	3,50	40	10,78
16	2	25	3,00	40	40,32
17	2	35	3,00	40	40,21
18	2	25	4,00	40	40,12
19	2	35	4,00	40	30,30
20	2	25	3,50	20	40,10
21	2	35	3,50	20	40,05
22	2	25	3,50	60	40,12
23	2	35	3,50	60	20,56
24	2	30	3,00	20	40,19
25	2	30	4,00	20	20,63
26	2	30	3,00	60	40,19
27	2	30	4,00	60	20,58
28	2	30	3,50	40	10,77
29	2	30	3,50	40	10,80
30	2	30	3,50	40	10,81

Fuente: elaboración propia según ensayos experimentales en laboratorio.

ANEXO E

EVIDENCIAS FOTOGRÁFICAS

SISTEMA EXPERIMENTAL



AJUSTE DE pH



ADICION DE REACTIVOS



OXIDACIÓN DE LA MATERIA

