



UNIVERSIDAD NACIONAL PEDRO RUIZ GALLO



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
ALIMENTARIAS**

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES ÓPTIMAS DE
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO E IONES Fe^{2+} EN LA REDUCCIÓN DE
LA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO EN VINAZAS
MEDIANTE EL PROCESO FENTON”**

TESIS

PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

PRESENTADO POR:

Bach. SOSA TORREJÓN CLAUDIA PATRICIA

Bach. HOYOS ALAYO WALTER MANUEL

ASESORADO POR:

Dr. CESAR A. MONTEZA ARBULÚ

LAMBAYEQUE - PERU

2016

**“DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES ÓPTIMAS DE
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO E IONES Fe^{2+} EN LA REDUCCIÓN DE
LA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO EN VINAZAS
MEDIANTE EL PROCESO FENTON”**

TESIS

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO QUÍMICO

PRESENTADO POR:

Bach. SOSA TORREJÓN CLAUDIA PATRICIA

Bach. HOYOS ALAYO WALTER MANUEL

Sustentada y aprobada ante el siguiente jurado:

Ing. James Jenner Guerrero Braco

Presidente

Ing. M. Sc. José Enrique Hernández Ore

Secretario

Ing. Gerardo Santamaría Baldera

Vocal

Dr. Cesar Augusto Monteza Arbulú

Asesor

DEDICATORIA

A Dios,

*Por guiarme en todo momento y darme la fortaleza necesaria para seguir adelante y
por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y
compañía durante todo el periodo de estudio.*

A mis padres, Luis y Saira,

*Por ser mi guía, por su apoyo incondicional y por los esfuerzo y sacrificios que han
hecho por mí.*

Todo este trabajo ha sido posible gracias a ustedes.

A mis hermanos, Luis y Marisol,

Por su apoyo y que vean en mí un ejemplo a seguir.

A Luana y Carrie,

Por cuidarme en todo momento y compartir buenos y malos momentos.

Claudia P.

DEDICATORIA

*A **DIOS** por acompañar cada paso que doy, por haberme dado salud para lograr mis objetivos y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.*

*A **mis padres**, Artidoro y Consuelo, quiénes con invaluable sacrificio me han apoyado en todo momento, por sus consejos, por su comprensión y la motivación constante que me ha permitido alcanzar un objetivo más en mi vida.*

*A **mi abuelita Bertila** (QEPD) por guiar siempre mi camino.*

*A **mis hermanos**, Carlos, Miguel, Guty y Luz, por su apoyo constante y gratos momentos compartidos.*

Manuel H.

AGRADECIMIENTO

A la UNPRG – Facultad de Ingeniería Química e Industrias Alimentarias.

A nuestros profesores por su apoyo y orientación durante el desarrollo de nuestra carrera profesional.

A nuestro asesor Dr. César Monteza Arbulú

Por su permanente colaboración en el desarrollo y la culminación de nuestra tesis.

Al Sr. Edilberto Floriano Gómez

Por su apoyo en los análisis de laboratorio y uso de los equipos.

A nuestros amigos

Con quiénes en la búsqueda de un objetivo común nos entregaron su generosa amistad, apoyo y solidaridad.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
ABSTRAC.....	2
INTRODUCCION	3
CAPITULO I: MARCO TEORICO	5
1.1. ANTECEDENTES DEL PROBLEMA:.....	6
1.2. AGUAS RESIDUALES	12
1.2.1. CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES	12
1.2.2. EFECTOS DE CONTAMINACIÓN POR LAS AGUAS RESIDUALES ...	14
1.3. VINAZA.....	16
1.3.1. RESEÑA HISTÓRICA	16
1.3.2. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA.....	17
1.3.3. MEDIDA DE LA CONTAMINACIÓN	19
1.3.4. MÉTODOS DE TRATAMIENTO.....	20
1.4. PROCESO FENTON.....	23
1.5. OXÍGENO DISUELTO (OD).....	28
1.5.1. DETERMINACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO	28
1.6. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO).....	30
1.6.1. CONSIDERACIONES GENERALES	30
1.6.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA	35
1.6.3. EFECTO DEL pH	35
CAPITULO II: MATERIALES Y METODOS.....	36
2.1. ÁREA DE EJECUCIÓN	37
2.2. TIPO Y DISEÑO DE INVESTIGACIÓN	37
2.3. HIPOTESIS	37
2.4. POBLACIÓN Y MUESTRA DE ESTUDIO	37
2.4.1. Población	37
2.4.2. Muestra.....	37

2.5. MATERIALES Y EQUIPOS.....	38
2.5.1. MATERIALES	38
2.5.2. REACTIVOS	38
2.5.3. EQUIPOS	39
2.6. VARIABLES DE ESTUDIO	40
2.6.1. VARIABLES INDEPENDIENTES.....	40
2.6.2. VARIABLE DEPENDIENTE	40
2.7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	40
2.7.1. MÉTODO ANALÍTICO	40
2.7.1.1. TÉCNICA DE MUESTREO.....	40
2.7.1.2. MÉTODO DE ANALISIS	41
2.7.2. MÉTODO ESTADÍSTICO	45
 CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSION	 46
3.1. PROMEDIO DEL REDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ EN FUNCIÓN A LA CONCENTRACION DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 1000 ppm.....	47
3.2. PROMEDIO DEL REDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ EN FUNCIÓN A LA CONCENTRACION DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 600 ppm.....	49
3.3. PROMEDIO DEL REDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ EN FUNCIÓN A LA CONCENTRACION DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 200 ppm.....	51
3.4. ANALISIS DE DISEÑO FACTORIAL CON DOS FACTORES	54
 CAPITULO IV: CONCLUSIONES.....	 56
CAPITULO V: RECOMENDACIONES.....	58
CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
CAPITULO VII: APENDICE	63
CAPITULO VIII: ANEXOS	77

INDICE DE CUADROS

Cuadro N° 01: Efectos indeseables de las aguas residuales.....	14
Cuadro N° 02: Contaminantes de importancia en aguas residuales.....	15
Cuadro N° 03: Impacto ambiental de contaminantes en aguas residuales.....	16
Cuadro N° 04: Composición de las vinazas diluidas.....	17
Cuadro N° 05: Caracterización fisicoquímica de las vinazas diluidas.....	18
Cuadro N° 06: Porcentaje de materia orgánica y nutrientes para la vinaza concentrada a 60°Brix y vinaza seca.....	22
Cuadro N° 07: Volumen de alícuotas según porcentaje de dilución de la muestra.....	43

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 01: Promedio del rendimiento de disminución de DBO₅ según la concentración de peróxido de hidrógeno de 1000 ppm.....	47
Tabla N° 02: Promedio del rendimiento de disminución de DBO₅ según la concentración de peróxido de hidrógeno de 600 ppm.....	49
Tabla N° 03: Promedio del rendimiento de disminución de DBO₅ según la concentración de peróxido de hidrógeno de 200 ppm.....	51
Tabla N° 04: Promedio del rendimiento de disminución de DBO₅ según las concentraciones de peróxido de hidrógeno e iones Fe²⁺.....	53
Tabla N° 05: Análisis (ANOVA) de Diseño Factorial con dos factores.....	54
Tabla N° 06: Análisis (ANOVA) de diseño factorial para determinar el efecto de las concentraciones de peróxido de hidrógeno e iones Fe²⁺ en el rendimiento de la disminución de DBO₅.....	55

INDICE DE FIGURAS

Figura N° 01: Principales fuentes de aguas residuales.....	13
Figura N° 02: Efecto de una población bacteriana inicial baja sobre la DBO.....	31
Figura N° 03: Efecto de una simiente bacteriana no aclimatada sobre la DBO.....	32
Figura N° 04: Efecto de la nitrificación sobre la DBO.....	33
Figura N° 05: Efecto de un contenido alto de algas sobre la DBO.....	34

INDICE DE GRAFICOS

Grafico N° 01: Solubilidad del oxígeno en agua, en función de la temperatura...	19
Grafico N° 02: Oxidación de clorobenceno con el reactivo de fenton. condiciones iniciales: $[\text{Fe}^{2+}] = 5.0 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3.0$	26
Grafico N° 03: Promedio del rendimiento de disminución de DBO_5 según la concentración de peróxido de hidrógeno de 1000 ppm.....	48
Grafico N° 04: Promedio del rendimiento de disminución de DBO_5 según la concentración de peróxido de hidrógeno de 600 ppm.....	50
Grafico N° 05: Promedio del rendimiento de disminución de DBO_5 según la concentración de peróxido de hidrógeno de 200 ppm.....	52
Grafico N° 06: Promedio del rendimiento de disminución de DBO_5 según las concentraciones de peróxido de hidrógeno e iones Fe^{2+}	53

INDICE DE TABLAS DEL APENDICE

Tabla N° 01: Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) según concentraciones de peróxido de hidrógeno e iones Fe²⁺	64
Tabla N° 02: Rendimiento en la disminución de DBO₅, según las concentraciones de peróxido de hidrógeno e iones Fe²⁺	68
Tabla N° 03: ANOVA para el diseño factorial con dos factores.....	69
Tabla N°04: Sumatoria de los rendimientos en la disminución de DBO₅, según las concentraciones de peróxido de hidrógeno e iones Fe²⁺	70
Tabla N°05: Volumen de Peróxido de Hidrógeno (ml) y masa de FeSO₄.7H₂O (g) para cada tratamiento con un volumen de muestra de 250 mL.....	76

INDICE DE ANEXO

Fotos Partes Experimental.....	78
Percentiles de la distribución de F.....	86

RESUMEN

El estudio realizado tuvo como materia de investigación la vinaza producida por las principales destilerías de alcohol etílico de 96°GL, a base de melaza de caña de azúcar, en la región Lambayeque; que ha constituido desde hace mucho tiempo un grave problema debido a su elevado poder de contaminación, ocasionado principalmente por su gran contenido orgánico el cual generará: desoxigenación del agua, muerte de peces, olores indeseables y desarrollo de condiciones sépticas.

El presente trabajo de investigación pretende dar una alternativa de tratamiento a las vinazas y a su vez atenuar el impacto ambiental que estas ocasionan al ser descargadas en los drenes que desembocan en el mar y en los campos de cultivo sin tratamiento previo; trazando para esto como objetivo general la determinación de las concentraciones óptimas de peróxido de hidrógeno e iones Fe^{2+} para reducir en forma significativa la demanda bioquímica de oxígeno en vinazas tratadas con el proceso Fenton.

Para determinar las concentraciones óptimas de cada variable se usó un diseño factorial donde se tomaron los tres niveles de una de las variables en combinación con los otros tres niveles de la segunda variable; teniendo un total de nueve combinaciones posibles más una muestra “blanco o patrón” en cada repetición. Después de tres repeticiones y considerando para cada muestra un tratamiento de una hora con los reactivos Fenton, a excepción del blanco, se estableció que las concentraciones óptimas de iones Fe^{2+} es de 120 ppm y de peróxido de hidrogeno es de 600 ppm y que corresponden al máximo rendimiento de disminución de DBO_5 que alcanzó un 78,9% y en donde se obtuvo un rango de 7 800 a 7 850 ppm luego del tratamiento en comparación con sus respectivas muestras blanco que se encuentran en el rango de 35 600 a 36 000 ppm de DBO_5 .

ABSTRAC

The study was to research the stillage produced by major breweries of ethyl alcohol 96 ° GL, made from sugar cane molasses in the Lambayeque region; it has been long been a serious problem because of its high power pollution, caused mainly by its high organic content which will generate: deoxygenation of water, fish kills, odors and undesirable development of septic conditions.

This research aims to provide an alternative treatment to the stillage and in turn reduce the environmental impact they cause to be discharged into the drains that empty into the sea and the fields without treatment; drawing for this general objective determination of optimal concentrations of hydrogen peroxide and Fe^{2+} ions to reduce significantly the biochemical oxygen demand in vinasse treated with Fenton process.

To determine optimal concentrations of each variable factorial design was used where the three levels of the variables in combination with the other three levels of the second variable is taken; having a total of nine possible combinations over a sample "blank or pattern" in each repetition. After three repetitions and considering for each shows a one-hour treatment with Fenton reagents, except the target, it was established that the optimal concentrations of Fe^{2+} ions is 120 ppm and hydrogen peroxide is 600 ppm corresponding to maximize BOD_5 reduction reached 78,9%, and wherein a range of 7 800 to 7 850 ppm was obtained after treatment compared with their respective target samples in the range of 35 600 to 36 000 ppm of BOD_5 .

INTRODUCCIÓN

La vinaza es un subproducto de la industria alcoholera, es un residuo que se obtiene después de haber realizado la destilación de azúcares fermentados provenientes de la melaza de caña de azúcar. La producción de vinaza ha constituido desde hace mucho tiempo un grave problema debido a su elevado poder de contaminación, ocasionado principalmente por su gran contenido orgánico que genera principalmente, si no es removido, desoxigenación del agua, muerte de peces, olores indeseables y desarrollo de condiciones sépticas. Por ello, todos los enfoques que se han dado al problema de la vinaza buscan eliminar o atenuar los efectos de la polución sobre los ríos o algún cuerpo receptor, donde tradicionalmente estos derivados han sido descargados.

En Lambayeque las industrias alcoholeras son una de las fuentes principales generadoras de aguas residuales, esto debido a que en la región se produce alrededor del 30% del alcohol etílico que se produce a nivel nacional según reportes del Ministerio de Producción al año 2013 y pese a lo grave de la situación aún no se han implementado sistemas de tratamiento de vinazas y tampoco existen reportes de la composición fisicoquímica de éstas.

Teniendo como base la investigación de la microbióloga Lady Cajo Rodríguez, en el año 2011, se demostró que cada fábrica de alcohol en la región Lambayeque produce 15 mil litros diarios de alcohol y otros derivados, luego del procesamiento de la melaza, y además explica que por cada litro de alcohol se generan 16,75 litros de vinaza con altos índices de contaminación por sus componentes orgánicos, inorgánicos y químicos.

Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico, málico, y muchos otros compuestos orgánicos. Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo.

Ante esto se formuló el planteamiento del problema: **¿Cuáles son las concentraciones óptimas de peróxido de hidrógeno e iones Fe^{2+} para reducir en forma significativa la demanda bioquímica de oxígeno en vinazas de una destilería de alcohol aplicando el Proceso Fenton?**

Los objetivos de esta investigación son: (1) Determinar las concentraciones óptimas de peróxido de hidrógeno e iones Fe^{2+} para reducir en forma significativa la demanda bioquímica de oxígeno en vinazas tratadas con el proceso Fenton. (2) Describir el Proceso Fenton como método de tratamiento para la reducción de la demanda bioquímica de oxígeno en vinazas. (3) Explicar el poder contaminante de las vinazas en función de su demanda bioquímica de oxígeno; y con lo cual se pretende dar una alternativa de tratamiento y a su vez atenuar el impacto ambiental que ocasiona su descarga en los drenes que desembocan en el mar y en los campos de cultivo sin tratamiento previo.

CAPITULO I: MARCO TEÓRICO

1.1. ANTECEDENTES DEL PROBLEMA:

- **RODRÍGUEZ F.; ALVAREZ V. A.; LÓPEZ M. V. (1994). Tratamiento de vinaza en lagunas de estabilización. México.**

Explica que para realizar la simulación con lagunas de estabilización se usaron modelos de laboratorio propuestos por Eckenfelder que tenían un volumen de 80 a 1. El ensayo se realizó con cinco lotes diferentes de vinaza obtenidos de tres Ingenios diferentes, encontrándose los valores promedio de DBO de 42 156 mg/l y de DQO de 82 280 mg/l; la relación DBO/DQO alcanzó el valor de 0,51 , lo cual significa que cerca de la mitad de la materia orgánica presente es degradable por métodos biológicos. Se probaron 7 diluciones diferentes de vinaza comprendidas entre la dilución 1:100 y la alimentación con vinaza cruda, lo cual representa valores de DBO entre 400 mg/l y 40 000 mg/l. La remoción máxima de DBO que se logró alcanzar fue del 90 por ciento a diluciones 1:20 y mayores. En este mismo rango de alimentación se alcanzó la mayor eficiencia de remoción de DQO que fue del 65 por ciento. Al aumentar la concentración ambas eficiencias se ven disminuidas progresivamente. El mecanismo por el que se elimina la materia orgánica puede ser biológico y/o fisicoquímico. El primero predomina a grandes diluciones pero cuando se concentra la vinaza el segundo se convierte en el más importante.

Durante el desarrollo del ensayo se detectó la presencia de dos fuentes de inhibición. La primera, que puede relacionarse con la cantidad de sales presente en la vinaza, se manifiesta hasta que se alimenta la dilución 1:2 produciendo una disminución drástica en la velocidad de remoción de DBO. El segundo inhibidor, del cual existe evidencia para pensar que es el amonio, limita la remoción de la materia orgánica a las primeras celdas de la laguna.

- **BAUTISTA Z. F., DURÁN B. M. (2000). Análisis del beneficio y riesgo potenciales de la aplicación al suelo de vinazas crudas y tratadas biológicamente. México.**

Las características de la vinaza cruda indican: 1) la presencia de grandes cantidades de materia orgánica disuelta; 2) altos riesgos de deterioro del suelo por su aplicación de manera directa ya que presenta temperaturas de 85°C, pH ácido, conductividad eléctrica de 16 010 μ S y cloruros 4,094 mg/L.

- **ROBLES G. V., VILLALOBOS C. F. (2009). Vinazas: Un problema de Contaminación Ambiental. México.**

Las vinazas son los residuos que se obtienen después de haber realizado la destilación de azúcares fermentados provenientes de la caña de azúcar, piloncillo, uvas y diferentes especies de agave. La fermentación de estos últimos da como producto el “mezcal” del cual, en el estado de Oaxaca, anualmente se producen cerca de 8 millones de litros, los cuales, durante su procesamiento, en específico en la destilación producen de 6 a 15 litros de vinazas por litro de alcohol

En general las vinazas analizadas presentaron: Alto contenido de materia orgánica medida como DQO y DBO los cuales se encuentran en un intervalo de 24 635 – 65 457 y 26 500 – 33 600 mgO_2/L respectivamente, altas concentraciones de sólidos solubles fijos (1 400 - 2 000 mg/L), conductividad eléctrica (2,6 – 4,2 mScm^{-1}), muy bajo pH (3,6 – 3,8), altas concentraciones de fenol (478 - 541 mg ácido gálico/L), ausencia de capacidad amortiguadora debido a su bajo pH, contenidos de fosfatos y sulfatos en el rango de 290 - 1 705 mg/L y 308 - 946 mg/L respectivamente.

La DQO No Biodegradable aeróbicamente fue de 14 900 mgO_2/L , lo que representó el 26,6% de la DQO total. Las vinazas mezcaleras por su composición representan un problema serio de contaminación ambiental.

➤ **HYTSA Estudios y Proyectos S.A. (2010) Cap. 6: Cuerpos Receptores. Argentina.**

Es conocido que el problema de bajo nivel de oxígeno disuelto en un curso de agua interfiere con la vida acuática y la manifestación evidente es la mortandad de peces, cambios radicales en el ecosistema y las molestias estéticas; por lo cual una de las variables de la calidad de agua en este caso será la demanda bioquímica de oxígeno (...).

➤ **PERÉZ P. E.; RODRIGUEZ M. A. (2010). Optimización del tratamiento del licor negro y la vinaza por medio de Foto- Fenton. México.**

En este trabajo se llevó a cabo la estandarización del tratamiento por foto-Fenton para el LN (licor negro) y la vinaza. Se encontró que las condiciones óptimas para el tratamiento de la vinaza fueron 1,5 M de peróxido de hidrógeno y 15 mM de Fe(II), bajo luz UV, a un pH inicial de 3,0; mientras que para el LN fueron 1 M de peróxido de hidrógeno y 3 mM de Fe(II), bajo luz UV y a un pH inicial de 9,0. Bajo estas condiciones se logra una disminución del contenido de fenoles, la DQO y el color de 90, 70 y 65% respectivamente, para las muestras de vinaza; mientras que para el LN los porcentajes encontrados fueron de 35, 25 y 32% para el contenido de fenoles, DQO y color, respectivamente.

➤ **MÉNDEZ N. R.; GARCÍA R. R.; CASTILLO B. E. (2010). Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton. México.**

El proceso Fenton consiste en tratar la carga contaminante con una combinación de H_2O_2 y FeSO_4 en condiciones ácidas. Las condiciones y dosis óptimas del proceso de oxidación fueron: tiempo de contacto de 20 minutos, un valor de pH igual a 4, concentraciones de H_2O_2 de 600 mg/l y Fe^{2+} de 1 000

mg/l. Los porcentajes de remoción promedio de materia orgánica, medida como DQO₅, fue de 78%, y medida como COT, del 87%.

➤ **JIMÉNEZ I. L.; RODRÍGUEZ R. D.; MACHUCA M. F. (2011). Estudio explorativo en el tratamiento de vinazas mediante fotocátalisis solar homogénea en un reactor de película descendente. Colombia.**

En este estudio se realizaron pruebas a escala laboratorio y piloto de degradación fotocatalítica de vinaza, utilizando reactivo Fenton como un posible método alternativo para la reducción de su carga orgánica. Se evaluaron los efectos de variables como pH inicial, relación $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ y $[H_2O_2]$; utilizando como variables de respuesta la remoción de Carbono Orgánico Total (COT), sólidos totales y turbidez.

Para los ensayos a escala piloto, se utilizó un reactor de película descendente, radiación solar natural como fuente de fotones, peróxido de hidrógeno comercial al 50% y sulfato de hierro. Se alcanzaron disminuciones de COT de 12,53%, a relación de $[H_2O_2]/[Fe^{+2}] = 15$, $[H_2O_2] = 0,5 \frac{mol}{l}$ y pH natural, con vinaza concentrada. Para los sólidos totales y turbidez, se presentaron aumentos hasta de 19,79% y 16,95% respectivamente, a las mismas condiciones y relación $[H_2O_2]/[Fe^{+2}] = 20$. La variable que tuvo mayor influencia sobre el proceso fue la relación $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$.

La concentración de peróxido es un factor limitante del proceso Fenton, ya que a concentraciones mayores de 0,5 mol/L no se puede controlar la exotermicidad de la reacción y se presenta la descomposición del peróxido. Trabajar a pH de 3,2 aumenta la velocidad de reacción pero no mejora el porcentaje de remoción del carbono orgánico total.

➤ **PEREZ B. I., GARRIDO C. N. (2012). Tratamiento de efluentes de la Industria Alcohólica: Ventajas y Desventajas. Cuba.**

Las vinazas de destilería se consideran un efluente residual de gran potencialidad para usos variados. Históricamente, han sido consideradas como un subproducto indeseable de la destilación de alcohol, ya que generan efectos ambientales como contaminación de ríos, aguas subterráneas y mares cercanos a este tipo de industrias (...).

Esta corriente residual ha creado un problema medioambiental a los países productores de alcohol, por lo que su tratamiento se hace una necesidad imperiosa y, lógicamente, debe ser técnica y económicamente factible. Para sustentar este planteamiento, puede decirse que una destilería que produzca 60 000 L/d de alcohol, utilizando melaza como materia prima, crea la misma carga contaminante que el alcantarillado doméstico de una ciudad de un millón de habitantes.

El volumen de residuos líquidos en este tipo de industria es típicamente de 10 a 14 veces la producción de alcohol, por lo que se verterían de 600 000 a 840 000 litros diarios de vinazas. Tienen alto poder contaminante y su demanda química de oxígeno (DQO) oscila aproximadamente de 50 000 ppm a 70 000 ppm, pero en circunstancias excepcionales puede tomar valores superiores.

En los países productores de azúcar donde se destilan las mieles, los efluentes pueden ser una valiosa fuente de energía, abono o alimento para el productor de alcohol.

- **ZUÑIGA C. V., GANDINI A. M. (2012). Caracterización Ambiental de las vinazas de residuos de caña de azúcar resultantes de la producción de etanol. Colombia.**

Las vinazas de los substratos de fermentación sintéticos son de naturaleza ácida, presentan un alto contenido de sólidos en suspensión (700 a 4 500 mg/L), altas DQO (10 200 a 43 000 mg/L) y altas DBO₅ (6 200 y 17 100). De igual forma para los nitratos y fosfatos.

Las vinazas de los hidrolizados de residuos de caña de azúcar tienen pH ácido, presentan alto contenido de sólidos disueltos (3 400 – 3 700 mg/L) y suspendidos (3 800 – 5 300 mg/L). Las concentraciones de DQO varían de 35 000 a 42 300 mg/L, mientras que para la DBO₅ se encontraron valores que van desde 17 000 hasta 22 000 mg/L. Según esto, las vinazas de residuos de caña de azúcar en términos generales tienen una mejor calidad en términos de contaminación, que las vinazas generadas a partir de los substratos sintéticos. Sin embargo, los tres tipos de vinaza analizadas exceden las normas de calidad de agua y de vertimientos de aguas residuales aunque presentan valores más bajos que los reportados en la literatura a partir de diferentes materias primas; esto no quiere decir que no exista un potencial de impacto en el ambiente.

Para el tratamiento de las vinazas caracterizadas en este estudio se recomienda utilizar un sistema biológico, que combine tecnologías aerobias y anaerobias, con el fin de remover la materia orgánica, nutrientes tales como el nitrógeno amoniacal, nitratos y los sólidos suspendidos. Para ello, se requiere de un sistema de nitrificación, seguido de un sistema de desnitrificación.

1.2. AGUAS RESIDUALES

Romero (2010) menciona que la generación de aguas residuales es un producto inevitable de la actividad humana. El tratamiento y disposición apropiada de las aguas residuales supone el conocimiento de las características físicas, químicas y biológicas de dichas aguas; de su significado y de sus efectos principales sobre la fuente receptora.

Las aguas residuales son las aguas usadas y los sólidos que por uno u otro medio se introducen en las cloacas y son transportados mediante el sistema de alcantarillado (Romero 2010).

En general, se consideran como aguas residuales domésticas, los líquidos provenientes de las viviendas o residencias, edificios comerciales e institucionales. Se denominan aguas residuales municipales a los residuos líquidos transportados por el alcantarillado de una ciudad o población y tratado en una planta de tratamiento municipal y se llama aguas residuales industriales las aguas residuales provenientes de las descargas de industrias de manufactura. La figura N° 01. Resume las principales fuentes de aguas residuales (Romero 2010).

1.2.1. CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES

La expresión de las características de un agua residual puede hacerse de muchas maneras, dependiendo del depósito específico de la caracterización. Sin embargo, vale la pena anotar que toda caracterización de aguas residuales implica un programa de muestreo apropiado para asegurar representatividad de la muestra y un análisis de laboratorio de conformidad con normas estándar que aseguren precisión y exactitud en los resultados. En general, un programa de muestreo para caracterización y control de aguas supone un análisis cuidadoso del tipo de muestras, número de ellas y parámetros a analizar, especialmente en un medio como el nuestro dónde no es justificable asignar más recursos de los

FUENTE: ROMERO R. ALBERTO (2010). Tratamiento de aguas residuales. 3era edición.

1.2.2. EFECTOS DE CONTAMINACIÓN POR LAS AGUAS RESIDUALES

Toda agua residual afecta en alguna manera la calidad del agua de la fuente o cuerpo de agua receptor. Sin embargo, se dice que un agua residual causa contaminación solamente cuando ella introduce condiciones o características que hacen el agua de la fuente o cuerpo receptor inaceptable para el uso propuesto de la misma. En las tablas N° 01 a N° 03 se presentan, en forma muy breve y generalizada, los efectos más importantes de los principales agentes de contaminación de las aguas residuales (Romero 2010).

CUADRO N° 01. EFECTOS INDESEABLES DE LAS AGUAS RESIDUALES

Contaminante	Efecto
Materia orgánica biodegradable.	Desoxigenación del agua, muerte de peces, olores indeseables.
Materia suspendida.	Deposición en los lechos de los ríos, si es orgánica se descompone y flota mediante el empuje de los gases; cubre el fondo e interfiere con la reproducción de los peces o transforma la cadena alimenticia.
Sustancias corrosiva, cianuros, metales, fenoles, etc.	Extinción de peces y vida acuática, destrucción de bacterias, interrupción de la autpurificación.
Microorganismos patógenos.	Las aguas residuales domésticas pueden transportar organismos patógenos.
Sustancias que causan turbiedad, temperatura, color, olor, etc.	El incremento de temperatura afecta los peces; el color, olor y turbiedad hacen estéticamente inaceptable el agua para uso público.
Sustancias o factores que transforman el equilibrio biológico.	Pueden causar crecimiento excesivo de hongos o plantas acuáticas las cuales alteran el ecosistema acuático, causan olores, etc.
Constituyentes minerales.	Incrementan la dureza, limitan los usos industriales sin tratamiento especial, incrementan el contenido de sólidos disueltos a niveles perjudiciales para los peces o la vegetación, contribuyen a la eutrofización del agua.

FUENTE: ROMERO R. ALBERTO (2010). Tratamiento de aguas residuales. 3era edición.

CUADRO Nº 02. CONTAMINANTES DE IMPORTANCIA EN AGUAS RESIDUALES.

Contaminante	Causa de su importancia
Sólidos suspendidos.	Pueden conducir al desarrollo de depósitos de lodos y condiciones anaerobias cuando se descargan aguas residuales crudas en un medio acuático.
Materia orgánica biodegradable.	Está compuesta principalmente de proteínas, carbohidratos y grasas. Se mide en términos de DBO y DQO generalmente. Si no es previamente removida puede producir agotamiento del OD de la fuente receptora y desarrollo de condiciones sépticas.
Patógenos.	Producen enfermedad.
Nutrientes.	El C, N y P son nutrientes. Cuando se descargan en las aguas residuales pueden producir crecimiento de vida acuática indeseable. Cuando se descargan en cantidad excesiva sobre el suelo pueden producir contaminación del agua subterránea.
Materia orgánica refractaria.	Resiste tratamiento convencional. Ejemplos: detergentes, fenoles y pesticidas agrícolas.
Metales pesados.	Proviene de aguas residuales comerciales e industriales y es posible que deban ser removidos para reuso del agua.
Sólidos inorgánicos disueltos.	Algunos como el calcio, sodio y sulfatos son agregados al suministro doméstico original como resultado del uso y es posible que deban ser removidos para reuso del agua.

FUENTE: ROMERO R. ALBERTO (2010). Tratamiento de aguas residuales. 3era edición.

CUADRO N° 03. IMPACTO AMBIENTAL DE CONTAMINANTES EN AGUAS RESIDUALES

Contaminante	Parámetro típico de medida	Impacto ambiental
Materia orgánica biodegradable.	DBO, DQO	Desoxigenación del agua, generación de olores indeseables.
Materia suspendida.	SST, SSV	Causa turbiedad en el agua, deposita lodos.
Patógenos.	Coliformes fecales	Hace el agua insegura para consumo y recreación
Amoniaco.	NH_4^+ - N	Desoxigena el agua, es tóxico para organismos acuáticos y puede estimular el crecimiento de algas.
Fósforo.	Ortofosfatos	Puede estimular el crecimiento algal.
Materiales Tóxicos.	Como cada materia tóxica	Peligroso para la vida vegetal y animal.
Sales inorgánicas.	SDT	Limita los usos agrícolas e industriales del agua.
Energía térmica.	Temperatura	Reduce la concentración de saturación de oxígeno en el agua, acelera el crecimiento de organismos acuáticos.
Iones hidrógeno.	pH	Riesgo potencial para organismos acuáticos.

FUENTE: ROMERO R. ALBERTO (2010). Tratamiento de aguas residuales. 3era edición.

1.3. VINAZA

1.3.1. RESEÑA HISTÓRICA

Un elemento residual de gran potencialidad dentro de la industria alcoholera lo constituyen las vinazas de destilerías. Históricamente han sido consideradas como un subproducto indeseable de la destilación de alcohol y aún lo siguen siendo en la mayoría de los países productores de azúcar, ya que genera efectos secundarios tales como contaminación de ríos, fuentes de aguas subterráneas y mares cercanos a este tipo de industrias. El acelerado desarrollo industrial ha conllevado restricciones

cada vez más severas con relación al vertido de efluentes industriales, debiendo las destilerías tratar su citado efluente, siendo de gran utilidad encontrar nuevas alternativas para su utilización (Castañeda P. 2011).

1.3.2. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

Según Pérez & Garrido (2012), las vinazas o mostos de destilerías son los residuos líquidos que se obtienen al destilar el producto de la fermentación alcohólica de las mieles finales de caña.

Constituyen un líquido de color oscuro, que puede variar desde carmelita hasta casi negro, de olor fuerte, temperatura cercana a los 100°C, pH medianamente ácido y una demanda bioquímica de oxígeno (DBO) que oscila entre 70 y 80 g/L. Están compuestas por un 93% de agua, 2% de compuestos inorgánicos (potasio, calcio, sulfatos, cloruros, nitrógeno, fósforo, etc.) y un 5% de compuestos orgánicos que volatilizan al ser calentados a 650°C. Ver tabla N° 01.

CUADRO N° 04. COMPOSICIÓN DE LAS VINAZAS DILUIDAS

Propiedad	%
Nitrógeno Total	0,73
Solidos Totales	1,38
Ceniza	16,4
Materia Orgánica	1,34
P ₂ O ₅	44,7
CaO	100,3
K ₂ O	0,934

FUENTE: PEREZ & GARRIDO (2012). Tratamiento de efluentes de la Industria Alcohólica: Ventajas y Desventajas. Cuba.

Los factores que influyen en las variaciones del contenido de los diversos componentes de las vinazas son:

- Calidad de la materia prima (miel final).
- Tipo de levadura y productos químicos utilizados en la fermentación.
- Características del proceso fermentativo.

Los componentes orgánicos constituyen la fracción mayor de los mostos y están formados principalmente por:

- Componentes presentes en las mieles que no fueron capaces de fermentar como azúcares remanentes (glucosa y fructosa).
- Productos formados en la fermentación y que no fueron extraídos en la destilación (glicerol y ácidos orgánicos).
- Restos de levadura que no han sido separados en el proceso industrial (contenido proteico).

CUADRO Nº 05. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LAS VINAZAS DILUIDAS

Propiedad	Valor medio
°Brix	7,7
pH	4,29
Densidad (Kg/m ³)	1,031
Viscosidad (cP)	1,38
Conductividad eléctrica	16,4
Índice de refracción	1,34
Tensión Superficial (Pa)	44,7
Punto de ebullición (°C)	100,3
Calor específico (cp) (cal/°C.g)	0,934
Calor de combustión (cal/g)	3,390

FUENTE: PEREZ & GARRIDO (2012). Tratamiento de efluentes de la Industria Alcohólica: Ventajas y Desventajas. Cuba.

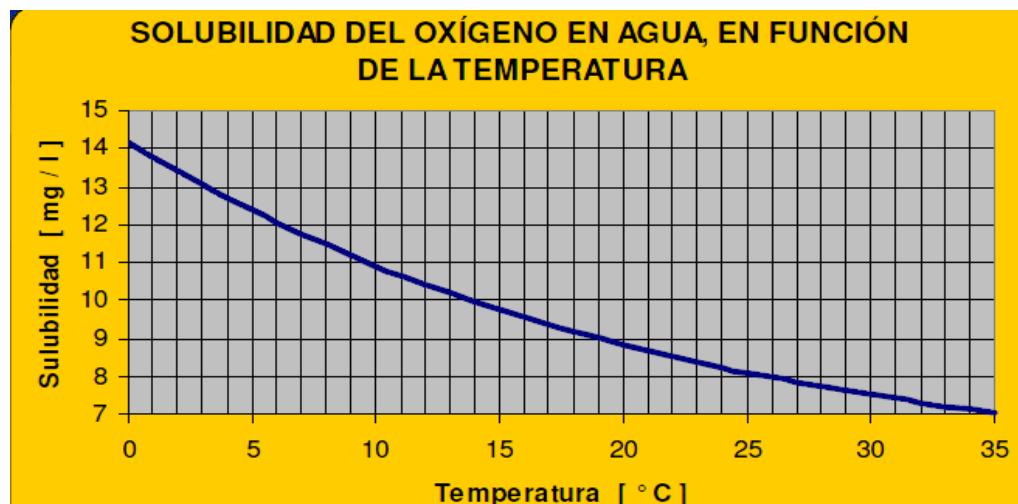
1.3.3. MEDIDA DE LA CONTAMINACIÓN

La Demanda Química de Oxígeno o DQO (QOD) y la Demanda Bioquímica de Oxígeno, con un período de incubación de cinco días o DBO_5 (BOD_5), miden la carga orgánica contaminante de un efluente. Según determinaciones de las destilerías de alcohol, localizadas en la Provincia de Tucumán, estos valores para la vinaza, son del orden de: DQO igual a 100 000 ppm y DBO_5 igual a la mitad del DQO (Perera 2008).

Una parte por millón, equivale a 1 miligramo por kilogramo, de modo que una DQO de 100 000 ppm equivale a 100 gramos/Kg. Significa que se requieren 100 gramos de O_2 para estabilizar la materia orgánica disuelta y/o suspendida en 1 kg de vinaza.

Se requieren 100 gr de O_2 para mineralizar la materia orgánica disuelta y/o suspendida en 1 kg de vinaza. La solubilidad del O_2 en agua a 15°C , es de aproximadamente 10 mg/L entonces se necesitan 10 000 litros de agua pura para estabilizar un solo litro de vinaza. Una destilería de 12 000 litros de alcohol/día descarga 156 000 litros de vinaza/día; agota el O_2 disuelto en 156×10^7 de litros de agua/día.

GRAFICO Nº 01. SOLUBILIDAD DEL OXÍGENO EN AGUA, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA



FUENTE: PERERA H. G. (2009). Concentración y combustión de Vinazas. Argentina.

1.3.4. MÉTODOS DE TRATAMIENTO

Según Cobos & Ortiz (2007) los métodos más utilizados para el tratamiento de este residuo pueden clasificarse en: biológicos y físico – químicos:

➤ BIOLÓGICOS

Los métodos biológicos pueden ser aeróbicos o anaerobios. La digestión anaerobia es altamente aplicable para el tratamiento de vinazas, básicamente debido a la concentración en DQO y DBO, empleándose para la producción de biogás. Este proceso admite altas cargas orgánicas, bajo requerimiento de nutrientes, de energía y baja producción de lodos. Con este método se logra un 75% de reducción.

Los sistemas anaerobios han sido clasificados en tres generaciones: (1) Los caracterizados por tener altos tiempos de retención hidráulica (TRH) y con sistemas de distribución de agua residual no adaptados para lograr homogeneidad en su distribución. (2) Los que tienen los microorganismos retenidos en el reactor por medio de un soporte (empaquetamiento), para que se adhieran en forma de biopelícula o por medio de su sedimentación. (3) Los que tienen los microorganismos en forma de biopelícula, pero en los que el soporte se expande o fluidifica con altas velocidades de flujo.

➤ FISICOQUÍMICOS

(1) Concentración a 60°Bx. (2) Evaporación e incineración: permite un aprovechamiento del valor energético de la materia orgánica y una recuperación del 65% de potasio. El líquido concentrado puede ser utilizado como suplemento para la alimentación animal; y las cenizas, después de la combustión, ricas en potasio, pueden ser utilizadas de la misma manera o, con la adición de productos químicos, en la recuperación de sales de potasio (K_2SO_4) y calcio ($CaSO_4$). (3) Ósmosis inversa. (4) Intercambio catiónico. (5) Electrodialisis: se logra una eliminación del 50 al 60% del potasio. (6) Coagulación y floculación: es necesaria la adición de agentes

coagulantes para la desestabilización, agregación y unión de los coloides. (7) Ozonificación: después de la floculación, se puede remover el 100% de la DQO. (8) Sedimentación.

Cuando la vinaza se descarga directamente en vías que no presentan el caudal suficiente como para provocar una dilución compatible con sus características, genera efectos desastrosos en la flora y fauna existentes, ya que su elevada DBO provoca un rápido agotamiento del oxígeno en el medio líquido.

Durante varios años se buscó, especialmente en Brasil, solucionar el problema de la vinaza tratando de eliminar o atenuar los efectos contaminantes de ésta sobre las aguas de los ríos. Para ello se utilizaron inicialmente tratamientos químicos basados en la conversión de las sales solubles y las sustancias orgánicas en sales insolubles de calcio para separarlas por precipitación. Se obtuvo así una remoción hasta del 50% de la DBO (Sarria & Preston, 1992).

El tratamiento biológico de tipo anaerobio - aeróbico puede remover hasta el 95% de la DBO, pero los costes de reducción de la temperatura a los niveles de operación de las bacterias mesófilas son un factor económico limitador (Sarria & Preston, 1992).

Este enfoque del problema impidió durante bastante tiempo reconocer en la vinaza un compuesto cuya riqueza como fertilizante y nutriente es evidente por su contenido en sales minerales.

Entre 1971 y 1974, un grupo de investigadores brasileños realizó estudios de evaluación de la riqueza mineral de las vinazas. Con base en los resultados de esa evaluación, les fue posible proponer una serie de recomendaciones con el objetivo de utilizar de forma racional la vinaza como fertilizante. La aplicación de la vinaza al suelo es considerada como

una fertilización de elevada eficiencia, pues, además de dar a la tierra los nutrientes necesarios, causa una mejora en las condiciones físicas, químicas y bacteriológicas del suelo, teniendo como desventaja que sólo puede aplicarse a suelos relativamente ácidos (INESCO 1979).

La aplicación de vinaza diluida como fertilizante en caña de azúcar dio como resultado un aumento del 74% en la producción promedia de cinco cortes. Igualmente dio resultados positivos en cultivos como frijol, algodón y millo (INESCO 1979).

Es necesario tener en cuenta que debe encontrarse una dosis adecuada en cada caso para evitar la salinidad del suelo, cambios microbianos, malos olores y contaminación del manto acuífero.

INESCO (1979) informa que 1 m³ de vinaza diluida contiene sales minerales equivalentes a 2,6 kg de urea (46% de N), 0,3 kg de superfosfato triple (45% P₂O₅) y 15,7 kg de cloruro de potasio (50% K₂O).

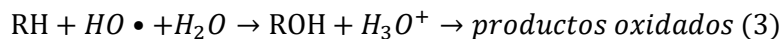
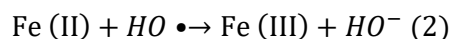
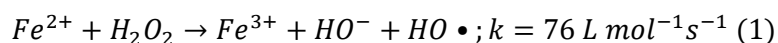
**CUADRO Nº 06. PORCENTAJE DE MATERIA ORGÁNICA Y NUTRIENTES
PARA LA VINAZA CONCENTRADA A 60°BX Y VINAZA SECA**

Vinaza	Materia Orgánica (%)	N (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	Otros (%)
Concentrada 60°Brix	49,2	0,9	0,13	6,03	3,67
Seca	82,0	1,53	0,19	10,13	6,11

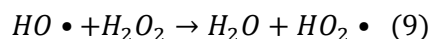
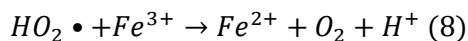
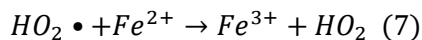
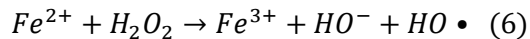
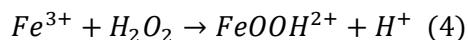
FUENTE: PEREZ & GARRIDO (2012). Aprovechamiento integral de vinazas de destilerías. Cuba.

1.4. PROCESO FENTON

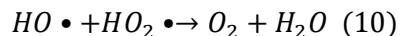
Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba $HO \bullet$ por la reacción (1). Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe (II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica (Domènech, Jardim, Litter, 2008):



A $pH < 3$, la reacción es auto catalítica, ya que el Fe(III) descompone al H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena.



El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de $HO \bullet$, pero un exceso de iones Fe^{2+} , puede atraparlos (reacción (2)), al igual que los halógenos, el mismo H_2O_2 o el radical perhidroxilo.



Actualmente se cree que otras especies, de Fe (IV) o Fe (V) (como FeO^{3+} y complejos de ferrilo), son en realidad los agentes activos del proceso. En presencia de exceso de peróxido, la concentración de Fe^{2+} es pequeña con relación a la de Fe^{3+} , ya que la reacción (5) es más lenta que la (1). Ambos radicales, el $HO \bullet$ y el $HO_2 \bullet$ reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con H_2O_2 es alta, y el Fe (II) se oxida a Fe (III) en segundos o minutos en exceso de H_2O_2 . Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por Fe (III) – H_2O_2 , y que el reactivo de Fenton con exceso de H_2O_2 es esencialmente un proceso de Fe^{3+}/H_2O_2 . Por ello, estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el Fe (III) o el Cu (II), y se las conoce como reacciones tipo Fenton (Domènech, Jardim, Litter, 2008):



El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe (II); como contrapartida, las sales de Fe (III) producen una concentración estacionaria de Fe(II). Se debe usar aquí también un pH menor que 2,8.

El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales con

distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO y DBO_5 . También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables (Domènech, Jardim, Litter, 2008).

Las ventajas del método son varias: el Fe (II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo.

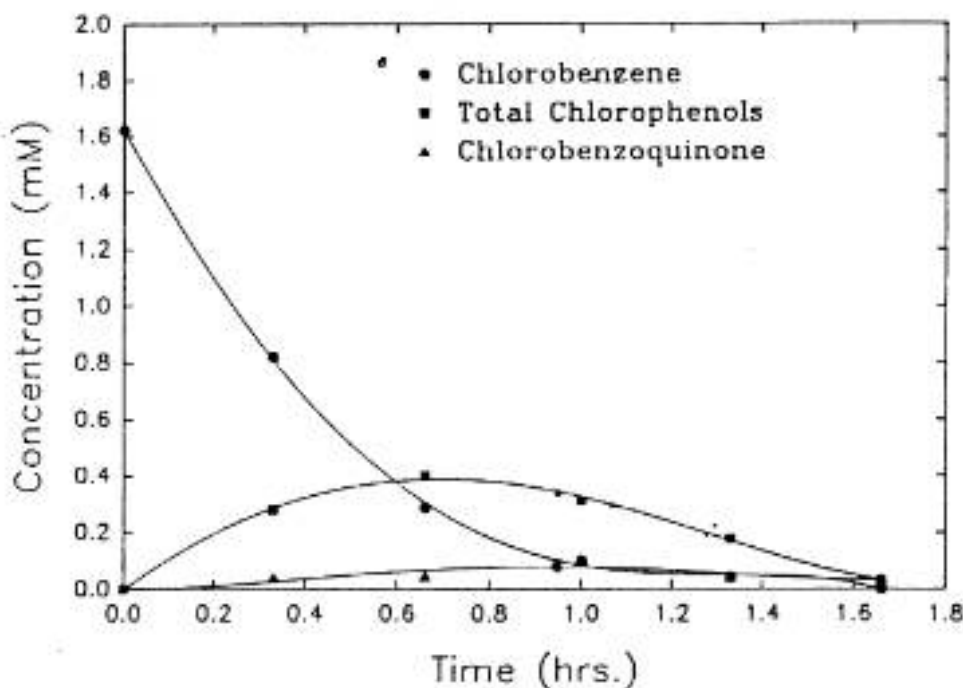
En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de Fe (II) y H_2O_2 , es decir, necesita una alta concentración de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para el atrapamiento de HO^\bullet , como se ha mencionado, de acuerdo con las ecuaciones (2) (9) (10).

A $\text{pH} > 5$ se genera Fe (III) particulado; si bien se generan así barros que obligan a su posterior gestión, es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente.

Teóricamente, la relación estequiométrica molar H_2O_2 /substrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1 000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el HO^\bullet . La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción.

En el laboratorio, el agregado del metal se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de éstas se vuelve prohibitivamente caro, y normalmente se usa $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, que contiene 20% de hierro activo. Se han usado otros compuestos de hierro, incluyendo sólidos como la goetita, por ejemplo, en la destrucción de tricloroetileno. No se logra en estos casos, por lo general, la mineralización completa; se forman intermediarios resistentes al tratamiento, (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el HO^\bullet , y predomina la reacción improductiva (2). A veces, como muestra la Figura 1, pueden formarse productos más tóxicos que los iniciales, como quinonas, cuya presencia debe controlarse cuidadosamente (Domènech, Jardim, Litter, 2008).

GRAFICO N° 02. OXIDACIÓN DE CLOROBENCENO CON EL REACTIVO DE FENTON. CONDICIONES INICIALES: $[\text{Fe}^{2+}] = 5.0 \text{ MM}$; $\text{pH} = 3.0$



Fuente: D.L. Sedlak y A.W. Andren, Environ. Sci. Technol., 25, 777-782 (1991).

Recientemente, Rivas y colaboradores (2001) estudiaron la oxidación con el reactivo de Fenton de ácido p-hidroxibenzoico (pHB), un contaminante común en efluentes de la industria de alimentos. Se estableció una relación molar óptima $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{pHB}$ de alrededor de $5 \times 10^{-3}/2.65/1 \times 10^{-2}$. El agregado de alcohol terbutílico, un atrapador de $\text{HO}\cdot$, influye poco en el proceso, lo que sugiere la participación de otros radicales, como se señaló más arriba. La formación de fenol, catecol, hidroquinona y trihidroxibenceno sugieren un mecanismo de degradación vía descarboxilación (Sedlak & Andren 1991).

También pueden destruirse con el reactivo de Fenton ácido fórmico, fenol, 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol y nitrobenceno. El tratamiento oxidativo hace disminuir apreciablemente la carga orgánica original, aumentando la biodegradabilidad. Usando diferentes relaciones molares $\text{H}_2\text{O}_2/4\text{-clorofenol}$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, se pudo concluir que la primera regula la extensión de la destrucción del compuesto, mientras que la segunda controla la cinética de destrucción (Sedlak & Andren 1991).

Las concentraciones de peróxido de hidrógeno y Fe(II) consideradas óptimas son 1.5 M y 15 mM para tratamiento de vinazas según los resultados reportados por Martínez et al. (2003), quienes sugirieron que para aguas residuales con una elevada carga orgánica (DBO cercanos a 181 000 mg/L) se necesitan concentraciones muy altas de H_2O_2 y Fe(II) (3 y 0.3 M, respectivamente).

De acuerdo a la literatura (Poloni M., 2004; Gutierrez F., et al., 2004), las concentraciones típicas de trabajo consideradas óptimas para el tratamiento de efluentes industrial con elevada carga orgánica son: para el peróxido de hidrógeno no superan las 500 ppm estando las concentraciones de $\text{H}_2\text{O}_2.\text{Fe}^{2+}$ en relación 5:1. Por lo tanto los niveles alto y bajo seleccionados para cada variable fueron, respectivamente: tiempo de residencia 1 - 60 minutos, peróxido de hidrógeno 1000 – 200 mg/L, ión ferroso 200 – 40 mg/L.

1.5. OXÍGENO DISUELTO (OD)

La determinación de oxígeno disuelto es muy importante en Ingeniería Ambiental por ser el factor que determina la existencia de condiciones aerobias o anaerobias en un medio particular. La determinación de O.D. sirve como base para cuantificar DBO, aerobividad de los de tratamiento, tasas de aireación en los procesos de tratamiento aerobio y grado de contaminación de ríos. El OD se presenta en cantidades variables y bajas en el agua; su contenido depende de la concentración y estabilidad del material orgánico presente y es, por ello, un factor muy importante en la autopurificación de los ríos. Los valores de OD en aguas son bajos y disminuyen con la temperatura. El oxígeno libre en solución, especialmente cuando está acompañado de CO_2 , es un agente de corrosión importante del hierro y el acero (Romero, 2010).

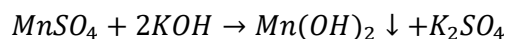
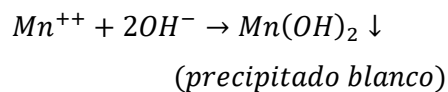
1.5.1. DETERMINACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO

El método más usado es el de la modificación del nitrato al método de Winkler, o modificación de Alsterberg, el cual es el más indicado para eliminar la interferencia producida por nitritos presentes en la muestra. Los nitritos constituyen la interferencia más común en efluentes tratados biológicamente y en muestras incubadas para análisis de DBO (Romero, 2010).

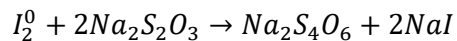
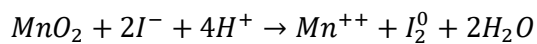
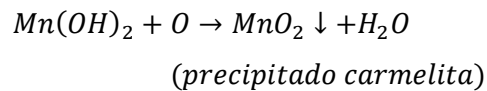
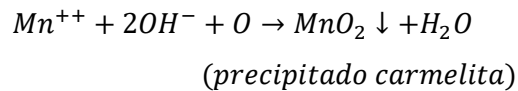
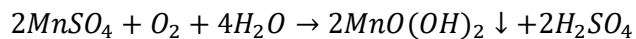
El método se basa en el hecho de que el oxígeno oxida el ion Mn^{++} a un estado superior de valencia en condiciones alcalinas, y en que el manganeso en estados superiores de valencia es capaz de oxidar el ión I^- a yodo libre I_2^0 en condiciones ácidas. La cantidad de yodo liberado es medido con solución estándar de tiosulfato de sodio y es equivalente a la cantidad de oxígeno disuelto originalmente presente en la muestra. La interferencia causada por los nitritos es evitada con el uso del nitrato de sodio.

Las reacciones involucradas en el proceso pueden representarse en la forma siguiente:

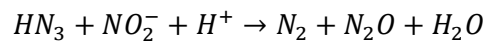
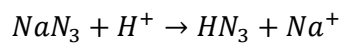
Si no existe oxígeno:



Si existe oxígeno:



Si existen nitritos, estos son destruidos en la forma siguiente:



1.6. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO)

Según Romero (2010) uno de los ensayos más importantes para determinar la concentración de la materia orgánica de aguas y aguas residuales es el ensayo de DBO a cinco días. Esencialmente, la DBO es una medida de la cantidad de oxígeno utilizado por los microorganismos en la estabilización de la materia orgánica biodegradable, bajo condiciones aerobias, en un periodo de 5 días y a 20°C. La demanda de oxígeno de las aguas residuales es resultado de tres tipos de materiales: (1) Materiales orgánicos carbónicos, utilizables como fuente de alimentación por organismos aeróbicos; (2) nitrógeno oxidable, derivado de la presencia de nitritos, amoníaco, y en general compuestos orgánicos nitrogenados que sirven como alimentación para bacterias específicas (Nitrosomonas y Nitrobacter); y (3) compuestos químicos reductores (ión ferroso, sulfitos, sulfuros, que se oxidan por oxígeno disuelto).

En aguas residuales domésticas, casi toda la demanda de oxígeno se debe a materiales orgánicos carbónicos. Para los efluentes que van a estar sometidos a tratamientos biológicos una parte considerable de la demanda de oxígeno puede deberse a la nitrificación.

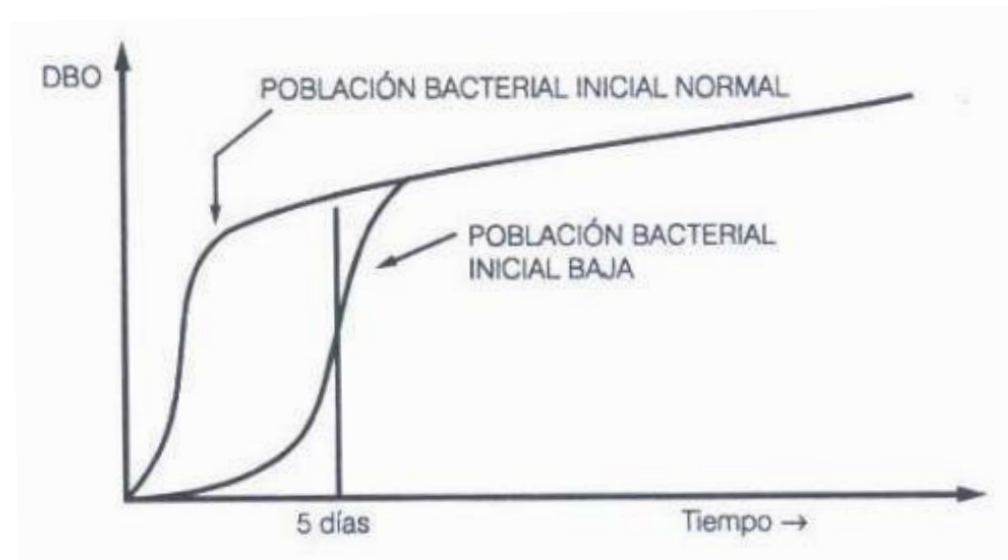
1.6.1. CONSIDERACIONES GENERALES

En aguas residuales, el valor de la DBO a 5 días representa en promedio un 65 a 70% del total de la materia orgánica oxidable. La DBO, como todo ensayo biológico, requiere cuidado especial en su realización, así como conocimiento de las características esenciales que deben cumplirse, con el fin de obtener valores representativos confiables. El ensayo supone la medida de la cantidad de oxígeno consumido por organismos vivos en la utilización de la materia orgánica presente en un residuo; por lo tanto es necesario garantizar que durante todo el periodo del ensayo exista suficiente OD para ser utilizado por los organismos (Romero 2010).

Además, debe garantizarse que se suministran las condiciones ambientales adecuadas para el desarrollo y trabajo de los microorganismos, así que se deben proporcionar los nutrientes necesarios para el desarrollo bacteriano tales como N y P y eliminar cualquier sustancia tóxica en la muestra. Es también necesario que exista una población de organismos suficiente en cantidad y en variedad de especies, comúnmente llamada “simiente”, durante la realización del ensayo (Romero 2010).

Variaciones en el número inicial de bacterias tienen poco efecto sobre el valor de DBO siempre y cuando el número de bacterias sea mayor de $10\text{m}^3/\text{L}$. El efecto de una población bacteriana inicial baja sobre el valor de la DBO puede observarse en la Figura N° 02.

FIGURA N° 02. EFECTO DE UNA POBLACIÓN BACTERIAL BAJA SOBRE LA DBO.



FUENTE: ROMERO R. ALBERTO (2010). Tratamiento de aguas residuales. 3era edición.

Si no están adaptadas al sustrato particular existente en la botella de DBO, las bacterias morirán o disminuirán en número hasta que logren adaptarse; es importante, por lo tanto, obtener simientes aclimatadas para conseguir valores verdaderos de la concentración orgánica. El efecto de una simiente bacterial no aclimatada sobre el valor de la DBO puede analizarse en la Figura N° 03.

FIGURA N° 03. EFECTO DE UNA SIMIENTE BACTERIAL NO ACLIMATADA SOBRE LA DBO.

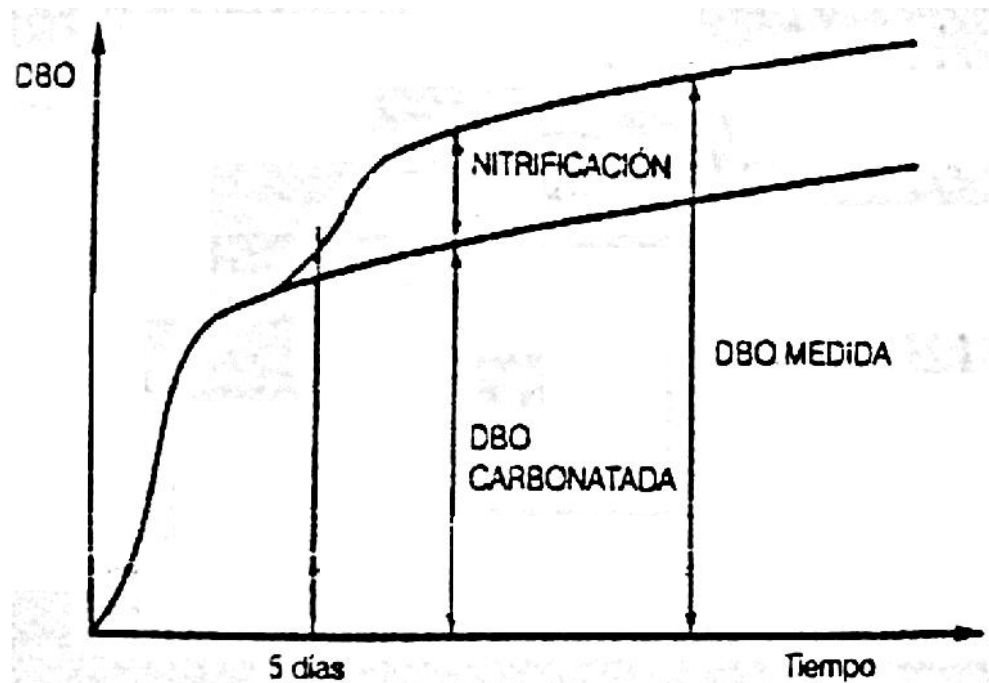


FUENTE: ROMERO R. ALBERTO (2010). Tratamiento de aguas residuales. 3era edición.

La obtención de una simiente aclimatada es especialmente importante en residuos industriales con el fin de obtener el valor adecuado de DBO. Normalmente esto se puede lograr aireando aguas residuales domésticas con el residuo que se va a analizar, en una pequeña unidad de lodos activados de laboratorio.

La nitrificación es otro de los factores que debe tenerse en cuenta al interpretar resultados de DBO. En aguas residuales domésticas, en condiciones normales, la nitrificación no es un problema pues se presenta después del quinto día de incubación; sin embargo, en efluentes de plantas de tratamiento biológico que contienen una alta población de bacterias nitrificantes, éstas crean una demanda adicional de oxígeno debida a la nitrificación u oxidación de cualquier compuesto de nitrógeno no oxidado previamente. El efecto de la nitrificación sobre el valor de la DBO puede resumirse mediante la Figura N° 04.

FIGURA N° 04. EFECTO DE LA NITRIFICACIÓN SOBRE LA DBO.

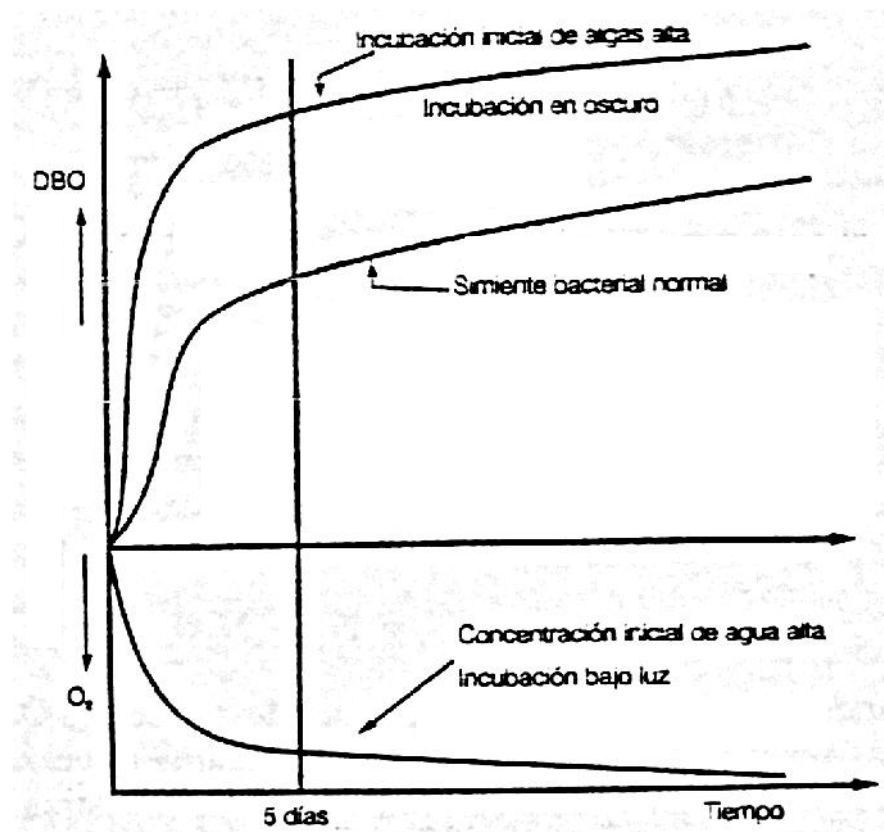


FUENTE: ROMERO R. ALBERTO (2010). Tratamiento de aguas residuales. 3era edición.

En aguas con alto contenido de algas es razonable determinar la DBO incubando las botellas en oscuro y tener en cuenta que los valores obtenidos son mayores que los que ocurrirán realmente en la fuente receptora. La razón para hacer esto es la de evitar el aumento en la

concentración de OD que puede presentarse en la botella de DBO cuando la concentración de algas es alta y se permite la presencia de luz; la Figura N° 05 resume el efecto que podría tener una incubación en luz, de un agua con alto contenido algal, sobre el valor de la DBO.

FIGURA N° 05. EFECTO DE UN CONTENIDO ALTO DE ALGAS SOBRE LA DBO.



FUENTE: ROMERO R. ALBERTO (2010). Tratamiento de aguas residuales. 3era edición.

1.6.2.EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura escogida para determinar el valor de DBO es de 20°C y debe mantenerse constante durante el tiempo del ensayo; la velocidad de las reacciones durante el ensayo se verá afectada si se modifica la temperatura; por consiguiente los resultados obtenidos no serían los correspondientes al procedimiento estándar y, en consecuencia, no serían comparables. Tal como se definió anteriormente, la DBO es una medida de la cantidad de oxígeno requerido por los microorganismos para oxidar la materia orgánica utilizable aerobiamente; por lo tanto, la DBO es solamente una medida del oxígeno consumido en la oxidación de la mezcla de compuestos existentes en la muestra por la población microbial existente en la misma al hacer el ensayo. Así, el ensayo de DBO es un proceso de oxidación húmeda en el cual los organismos son el medio para oxidar la materia orgánica en dióxido de carbono y agua. Es posible interpretar los valores de DBO en términos de materia orgánica mediante relaciones cuantitativas que expresan matemáticamente la relación entre la concentración de materia orgánica y la cantidad de oxígeno requerido para convertirla en dióxido de carbono, agua y amoníaco (Romero 2010).

1.6.3.EFECTO DEL pH

Los ensayos normalizados de DBO son específicos de un pH de 7,2. Si el pH no es 7,2 los valores de DBO_5 son inferiores. Se recomienda, en consecuencia, ajustar el pH a 7,2 (Romero 2010).

CAPITULO II: MATERIALES Y METODOS

2.1. ÁREA DE EJECUCIÓN

El presente trabajo de investigación se desarrolló en el Laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ingeniería Química e Industrias Alimentarias de la UNPRG – Lambayeque.

La fase experimental tuvo una duración efectiva de 12 semanas, entre los meses de junio y agosto del 2015.

2.2. TIPO Y DISEÑO DE INVESTIGACIÓN

El tipo de investigación empleado para la determinación de nuestros datos es de carácter experimental, con un Diseño Factorial para evaluar de manera combinada los tres niveles de cada variable independiente: (1) concentración de peróxido de hidrógeno y (2) concentración de iones Fe^{2+} , en la reducción de la demanda bioquímica de oxígeno en vinazas; los tratamientos aplicados se compararon con un testigo que corresponde a una muestra de vinaza sin tratamiento. Cada tratamiento se repitió tres veces para tener una mayor precisión en los resultados.

2.3. HIPOTESIS

Si se determinan las concentraciones óptimas de peróxido de hidrógeno e iones Fe^{2+} entonces es posible reducir en forma significativa la demanda bioquímica de oxígeno en vinazas.

2.4. POBLACIÓN Y MUESTRA DE ESTUDIO

2.4.1. Población

La población lo constituye la vinaza producida por las ocho destilerías de alcohol etílico de 96°GL de la Región Lambayeque.

2.4.2. Muestra

La muestra de estudio lo conforma la vinaza tomada del efluente de una de las destilerías ubicadas en el distrito de La Victoria.

2.5. MATERIALES Y EQUIPOS

2.5.1. MATERIALES

- Frascos de incubación de DBO de 300 ml de capacidad con tapa de vidrio y boca especial para sello de agua para prevenir la entrada de aire durante la incubación.
- Matraces Erlenmeyer de 500 ml
- Bureta para titulación de 50 ml
- Fiola de 100 ml
- Pipetas volumétricas de 5 y 10 ml
- Probetas de 250 ml
- Frascos volumétricos de 201 ml.
- Vidriería para los reactivos.

2.5.2. REACTIVOS

- **Solución Amortiguadora:** Disolver 3,5 g de fosfato monopotásico KH_2PO_4 , 21,75 g de fosfato dipotásico K_2HPO_4 , 33,4 g de fosfato disódico heptahidratado $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 1,7 g de cloruro de amonio NH_4Cl en 500 ml de agua destilada y diluir a un litro. El pH de esta solución debe ser 7,2 sin ajuste adicional.
- **Solución de sulfato magnésico:** Disolver 22,5 g de sulfato magnésico heptahidratado $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua destilada.
- **Solución de cloruro cálcico:** Disolver 27,5 g de cloruro cálcico CaCl_2 y llevar a 1 litro con agua destilada.
- **Solución de cloruro férrico:** Disolver 0,25 g de cloruro férrico hexahidratado $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y llevar a 1 litro con agua destilada.
- **Solución ácida y básica: 1N**, para neutralizar la basicidad o acidez de las aguas residuales.
- **Solución de sulfato de manganeso:** Disolver 480 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (400 g $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ó 364 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en agua destilada, se filtra y se diluye a 1 litro. La solución de sulfato manganoso no debe dar color cuando se le adiciona a una solución acidificada de KI.

- **Solución de álcali, yoduro, nitruro:** Se disuelven 500 g de NaOH y 135 de NaI en agua destilada y se diluye a 1 litro. Se adiciona 10 g de azida de sodio NaN_3 disuelta en 40 ml de agua destilada. Esta solución no debe dar color con la solución de almidón cuando está diluida y acidificada.
- **Ácido sulfúrico concentrado:** 1 ml es equivalente a 3 ml de solución álcali yoduro, nitruro.
- **Solución de almidón:** Se adiciona una suspensión de 5 g de almidón en agua fría a 800 ml de agua destilada hirviendo con agitación, se diluye a un litro y se deja sedimentar toda la noche. Se usa el sobrenadante y se preserva con unas gotas de tolueno.
- **Solución de tiosulfato de sodio 0,025 N:** Disolver 6,205 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada recientemente hervida fría y diluir a 1 litro. Preservar añadiendo 5 ml de cloroformo.
- **Solución estándar de dicromato de potasio 0,025N:** Pesar 1,226 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, previamente secado a 103°C por 2 horas, y disolver en un litro de agua destilada.
- **Estandarización del tiosulfato con dicromato de potasio:** Se disuelven aproximadamente 2 g de KI en un matraz Erlenmeyer con 100 ó 150 ml de agua destilada. Se adiciona 1 ml de H_2SO_4 concentrado, luego 10 ml de solución estándar de dicromato de potasio 0,025 N; se diluye a 200 ml. Se pone en un lugar oscuro por 5 minutos y se diluye a aproximadamente 400 ml y se titula con la solución de tiosulfato 0,025N.
- **Peróxido de Hidrógeno al 30%**

2.5.3. EQUIPOS

- PHmetro
- Balanza Analítica
- Campana con sistema de extracción de gases
- Bomba compresora
- Incubadora regulada a 20°C que excluya la luz para prevenir crecimiento de algas

2.6. VARIABLES DE ESTUDIO

2.6.1. VARIABLES INDEPENDIENTES

Tenemos (1) concentración de peróxido de hidrógeno y (2) concentración de iones Fe^{2+} como catalizador.

2.6.2. VARIABLE DEPENDIENTE

Demanda bioquímica de oxígeno.

2.7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.7.1. MÉTODO ANALÍTICO

2.7.1.1. TÉCNICA DE MUESTREO

Las técnicas de muestreo utilizadas para el presente estudio fueron las recomendadas por el Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS) para toma de muestra en aguas residuales.

Para análisis de la demanda bioquímica de oxígeno, se consideró un muestreo aleatorio simple y se procedió de la siguiente manera:

- ✓ Se utilizó frascos de plástico con tapa hermética, limpios, color ámbar de 3 L.
- ✓ Las muestras se tomaron de la línea final de descarga de la vinaza al exterior y al tomar la muestra se llenó completamente el envase e inmediatamente se tapó, impidiendo así el ingreso de aire y burbujas.
- ✓ Se mantuvo la muestra refrigerada a menos de 4°C, sin usar preservantes.
- ✓ El tiempo de recolección de la muestra hasta el inicio del análisis no excedió las 6 horas.
- ✓ Se rotularon las muestras indicando el lugar, fecha y hora de muestreo.

2.7.1.2. MÉTODO DE ANALISIS

Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ingeniería Química e Industrias Alimentarias de la UNPRG – Lambayeque.

A. Método Volumétrico

Se basó en una titulación en la cual se midió el volumen de un reactivo titulante que reacciona con una cantidad medida de la muestra.

Método Winkler.-

El ensayo de DBO_5 consiste en determinar el oxígeno disuelto antes y después de un periodo de incubación de cinco días, a una temperatura de 20°C , debido a que un porcentaje alto de la DBO total se ejerce en 5 días a 20°C . Por lo tanto la DBO_5 representa una medida indirecta de la concentración de materia orgánica que puede ser degradada o transformada biológicamente. Esta determinación tiene su mayor aplicación en la medición de la carga orgánica de aguas residuales crudas y tratadas, y en la evaluación de la eficiencia del tratamiento de aguas residuales.

Pretratamiento

Tratar cada muestra de vinaza durante 1 hora con los reactivos del proceso Fenton, peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso heptahidratado, manteniendo las muestras en su pH natural ($\text{pH}=4,3$) durante el pre-tratamiento.

Luego del tratamiento Fenton, según el pH de las muestras neutralizar a aproximadamente 7 con H_2SO_4 1 N ó NaOH 1N. Las muestras que tienen cloro residual se deben dejar en reposo por una o dos horas para que este elemento se disipe.

Preparación del agua de dilución

Medir el volumen de agua destilada necesaria para realizar el análisis de DBO (10 a 20 L aprox.) en un frasco adecuado con una entrada de aire de una fuente de aire comprimido para mantener el agua saturada de oxígeno disuelto. La temperatura del agua debe ser de $20^{\circ}\text{C} \pm 1$.

Adicionar 1 ml de cada una de las siguientes soluciones por litro de agua destilada: Solución Amortiguadora, Solución de sulfato de magnesio, Solución de cloruro de calcio, Solución de cloruro férrico, Mezclar vigorosamente y mezclar vigorosamente.

Técnica de Dilución

Las diluciones que dan lugar a un contenido de oxígeno disuelto residual de al menos 1 mg/L ó 2 mg/L después de 5 días de incubación, producen los resultados más fiables. Hacer varias diluciones de la muestra preparada para obtener un contenido de oxígeno disuelto en dicho intervalo.

Un análisis más rápido, tal como la demanda química de oxígeno, DQO, presenta una correlación aproximada con la DBO y sirve como guía para seleccionar las diluciones. En ausencia de datos previos, utilizar las siguientes diluciones:

- 0,1 a 1% para residuos industriales fuertes
- 1 a 4% para aguas residuales crudas
- 4 a 20% para efluentes tratados biológicamente
- 20 a 100% para aguas fluviales contaminadas.

Las alícuotas tomadas de acuerdo al % de dilución son:

**CUADRO Nº 07. VOLUMEN DE ALÍCUOTAS SEGÚN
PORCENTAJE DE DILUCIÓN DE LA MUESTRA.**

Muestra	% dilución	V. alícuota (ml)	V. dilución (ml)
Efluente Industrial	0,5	3,5	700
Desagüe Crudo	2	14	700
Efluente tratado	10	70	700
Aguas fluviales contaminadas	30	210	700

FUENTE: American Public Health Association (1992). Métodos

Normalizados para Análisis de Aguas Potables y Residuales. 17ed.

En una probeta de 1 litro añadir agua de dilución hasta la mitad sin arrastre de aire.

Añadir la cantidad apropiada de muestra y diluir hasta 700 ml con agua de dilución. En este caso, al tratarse de un efluente industrial, se trabajó con un porcentaje de dilución de 0,5%.

Mezclar bien evitando la entrada de aire. Verter rápidamente la solución mezclada en dos frascos de DBO hasta rebosar evitando la formación de burbujas de aire.

Tapar los frascos herméticamente usando sello de agua y tapas especiales para evitar la evaporación del agua del sellado y se incubó esta muestra por cinco días a 20°C.

Determinación del oxígeno disuelto por el método azida de sodio

Realizar la medición de oxígeno en uno de los dos frascos sembrados.

Realizar un blanco de agua de dilución por duplicado, incubar uno de los frascos por cinco días a 20°C, dejar el otro para determinar el oxígeno disuelto (OD) por Winkler.

A una muestra de 300 ml contenida en una botella de OD, se adiciona 1 ml de solución de sulfato de manganeso seguidos por 1 ml de solución alcali, yoduro, nitrato bajo la superficie del líquido. Se tapa cuidadosamente para eliminar todas las burbujas de aire, se mezcla por inversión por lo menos 15 veces.

Cuando el sedimento ha dejado una superficie sobrenadante clara sobre los flocs de hidróxido de manganeso, se agita otra vez. Después de por lo menos dos minutos de que ha sedimentado nuevamente y ha quedado por lo menos 100 ml de sobrenadante transparente, cuidadosamente se remueve la tapa e inmediatamente se agrega 1 ml de H_2SO_4 concentrado, se deja correr por el cuello de la botella. Se tapa nuevamente y se mezcla invirtiendo varias veces hasta que la disolución sea completa. Se distribuye el yodo uniformemente antes de retirar de la botella la cantidad necesaria para la titulación.

Se toma un volumen de 201 ml en una Fiola previamente calibrada a esta medida y se vierte a un matraz Erlenmeyer de 500 ml. Se titula con solución de tiosulfato 0,025N hasta alcanzar un color amarillo pálido. Se adiciona 1 ml de solución de almidón y se continúa la titulación hasta la primera desaparición del color azul.

No se toma en cuenta las siguientes recoloraciones debido a efectos catalíticos de sustancias interferentes.

Cálculos

$$D.B.O._5 \text{ mg/L} = \frac{(Gasto \text{ Inicial} * f - Gasto \text{ final} * f) * 100}{\% \text{ Dilución}}$$

f = factor del tiosulfato en el momento de la titulación.

2.7.2. MÉTODO ESTADÍSTICO

Los datos experimentales serán comparados con un patrón o blanco para poder determinar los rendimientos en cuanto a la disminución de DBO_5 .

Para el análisis estadístico de los rendimientos obtenidos, se realizó un análisis de varianza (ANAVA) del diseño factorial con dos variables:

H_0 = Sea cual sea la concentración de peróxido de hidrógeno no afectará en el promedio del rendimiento de disminución de DBO_5 .

H_a = Sea cual sea la concentración de peróxido de hidrógeno si afectará en el promedio del rendimiento de disminución de DBO_5 .

H_0 = Sea cual sea la concentración de iones Fe^{2+} no afectará en el promedio del rendimiento de disminución de DBO_5 .

H_a = Sea cual sea la concentración de iones Fe^{2+} si afectará en el promedio del rendimiento de disminución de DBO_5 .

H_0 = No existe interacción de las tres concentraciones de peróxido de hidrógeno y las tres concentraciones de iones Fe^{2+} con respecto al promedio del rendimiento de disminución de DBO_5 .

H_a = Existe interacción de las tres concentraciones de peróxido de hidrógeno y las tres concentraciones de iones Fe^{2+} con respecto al promedio del rendimiento de disminución de DBO_5 .

CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. PROMEDIO DEL REDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ EN FUNCIÓN A LA CONCENTRACION DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 1 000 ppm.

Aplicando la estadística, al utilizar las variaciones según la concentración de iones Fe²⁺ de la muestra, se obtuvo lo siguiente:

- Utilizando una concentración de 1 000 ppm de peróxido de hidrógeno a una concentración de iones Fe²⁺ de 200 ppm, se obtuvo un promedio de 75,0% en el rendimiento de disminución de DBO₅; un mínimo y un máximo de 74,7% y 75,1% en el rendimiento de disminución de DBO₅ respectivamente.
- Utilizando una concentración de 1 000 ppm de peróxido de hidrógeno a una concentración de iones Fe²⁺ de 120 ppm, se obtuvo un promedio de 73,8% en el rendimiento de disminución de DBO₅; un mínimo y un máximo de 73,8% y 73,9% en el rendimiento de disminución de DBO₅ respectivamente.
- Utilizando una concentración de 1 000 ppm de peróxido de hidrógeno a una concentración de iones Fe²⁺ de 40 ppm, se obtuvo un promedio de 74,7% en el rendimiento de disminución de DBO₅; un mínimo y un máximo de 73,6% y 75,4% en el rendimiento de disminución de DBO₅ respectivamente.

TABLA N° 01

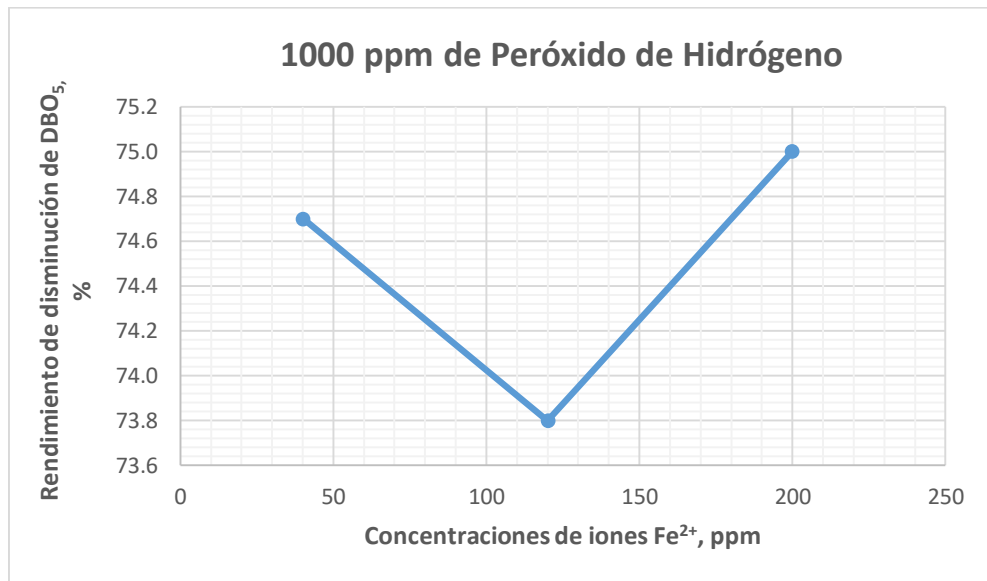
PROMEDIO DEL RENDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ SEGÚN LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 1 000 ppm

CONCENTRACIÓN DE H ₂ O ₂ DE 1 000 ppm			
CONCENTRACIÓN DE IONES Fe ²⁺	200 ppm	120 ppm	40 ppm
PROMEDIO, %	75,0	73,8	74,7
MÍNIMO, %	74,7	73,8	73,6
MÁXIMO, %	75,1	73,9	75,4

FUENTE: Los Autores.

GRÁFICO N° 03.

**PROMEDIO DEL RENDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ SEGÚN LA
CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 1 000 ppm**



FUENTE: Los Autores.

✓ **INTERPRETACIÓN:**

En el grafico N° 03 se puede observar el comportamiento del rendimiento de disminución de DBO₅ (%) de cada muestra según las concentraciones de iones Fe²⁺ para una concentración de peróxido de hidrógeno de 1 000 ppm, observándose que el mayor rendimiento de disminución de DBO₅ se obtuvo a una concentración de iones Fe²⁺ de 200 ppm, siendo este rendimiento de 75,0%.

3.2. PROMEDIO DEL REDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ EN FUNCIÓN A LA CONCENTRACION DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 600 ppm.

Aplicando la estadística, al utilizar las variaciones según la concentración de iones Fe²⁺ de la muestra, se obtuvo lo siguiente:

- Utilizando una concentración de 600 ppm de peróxido de hidrógeno a una concentración de iones Fe²⁺ de 200 ppm, se obtuvo un promedio de 72,5% en el rendimiento de disminución de DBO₅; un mínimo y un máximo de 72,2% y 73,2% en el rendimiento de disminución de DBO₅ respectivamente.
- Utilizando una concentración de 600 ppm de peróxido de hidrógeno a una concentración de iones Fe²⁺ de 120 ppm, se obtuvo un promedio de 78,5% en el rendimiento de disminución de DBO₅; un mínimo y un máximo de 78,2% y 78,9% en el rendimiento de disminución de DBO₅ respectivamente.
- Utilizando una concentración de 600 ppm de peróxido de hidrógeno a una concentración de iones Fe²⁺ de 40 ppm, se obtuvo un promedio de 70,2% en el rendimiento de disminución de DBO₅; un mínimo y un máximo de 69,9% y 70,8% en el rendimiento de disminución de DBO₅ respectivamente.

TABLA N° 02

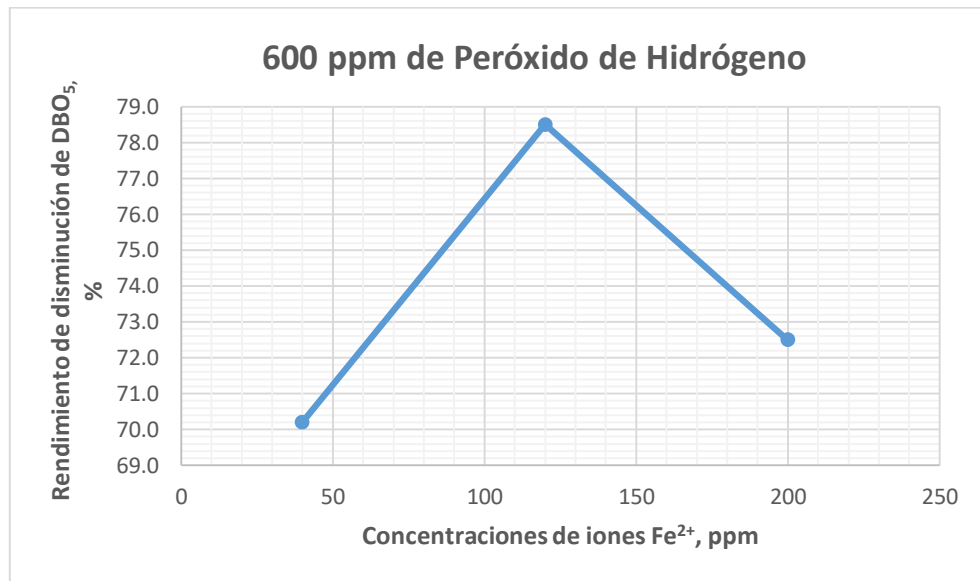
PROMEDIO DEL RENDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ SEGÚN LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 600 ppm

CONCENTRACIÓN DE H ₂ O ₂ DE 600 ppm			
CONCENTRACIÓN DE IONES Fe ²⁺	200 ppm	120 ppm	40 ppm
PROMEDIO, %	72,5	78,5	70,2
MÍNIMO, %	72,2	78,2	69,9
MÁXIMO, %	73,2	78,9	70,8

FUENTE: Los Autores.

GRÁFICO N° 04.

**PROMEDIO DEL RENDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ SEGÚN LA
CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 600 ppm**



FUENTE: Los Autores.

✓ **INTERPRETACIÓN:**

En el gráfico N° 04 se puede observar el comportamiento del rendimiento de disminución de DBO₅ (%) de cada muestra según las concentraciones de iones Fe²⁺ para una concentración de peróxido de hidrógeno de 600 ppm, observándose que el mayor rendimiento de disminución de DBO₅ se obtuvo a una concentración de iones Fe²⁺ de 120 ppm, siendo este rendimiento de 78,5%.

3.3. PROMEDIO DEL REDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ EN FUNCIÓN A LA CONCENTRACION DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 200 ppm.

Aplicando la estadística, al utilizar las variaciones según la concentración de iones Fe²⁺ de la muestra, se obtuvo lo siguiente:

- Utilizando una concentración de 200 ppm de peróxido de hidrógeno a una concentración de iones Fe²⁺ de 200 ppm, se obtuvo un promedio de 77,5% en el rendimiento de disminución de DBO₅; un mínimo y un máximo de 77,1% y 77,8% en el rendimiento de disminución de DBO₅ respectivamente.
- Utilizando una concentración de 200 ppm de peróxido de hidrógeno a una concentración de iones Fe²⁺ de 120 ppm, se obtuvo un promedio de 69,2% en el rendimiento de disminución de DBO₅; un mínimo y un máximo de 68,3% y 70,8% en el rendimiento de disminución de DBO₅ respectivamente.
- Utilizando una concentración de 200 ppm de peróxido de hidrógeno a una concentración de iones Fe²⁺ de 40 ppm, se obtuvo un promedio de 64,7% en el rendimiento de disminución de DBO₅; un mínimo y un máximo de 64,3% y 65,0% en el rendimiento de disminución de DBO₅ respectivamente.

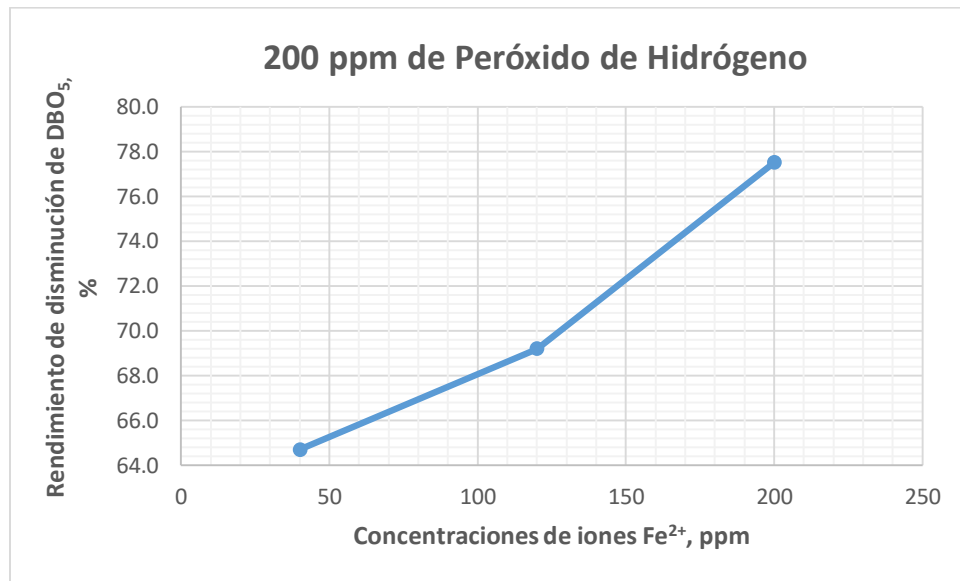
TABLA N° 03

PROMEDIO DEL RENDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ SEGÚN LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 200 ppm

CONCENTRACIÓN DE H ₂ O ₂ DE 200 ppm			
CONCENTRACIÓN DE IONES Fe ²⁺	200 ppm	120 ppm	40 ppm
PROMEDIO, %	77,5	69,2	64,7
MÍNIMO, %	77,1	68,3	64,3
MÁXIMO, %	77,8	70,8	65,0

FUENTE: Los Autores.

GRÁFICO N° 05
PROMEDIO DEL RENDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ SEGÚN LA
CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 200 ppm



FUENTE: Los Autores.

✓ **INTERPRETACIÓN:**

En el gráfico N° 05 se puede observar el comportamiento del rendimiento de disminución de DBO_5 (%) de cada muestra según las concentraciones de iones Fe^{2+} para una concentración de peróxido de hidrógeno de 200 ppm, observándose que el mayor rendimiento de disminución de DBO_5 se obtuvo a una concentración de iones Fe^{2+} de 200 ppm, siendo este rendimiento de 77,5%.

TABLA Nº 04

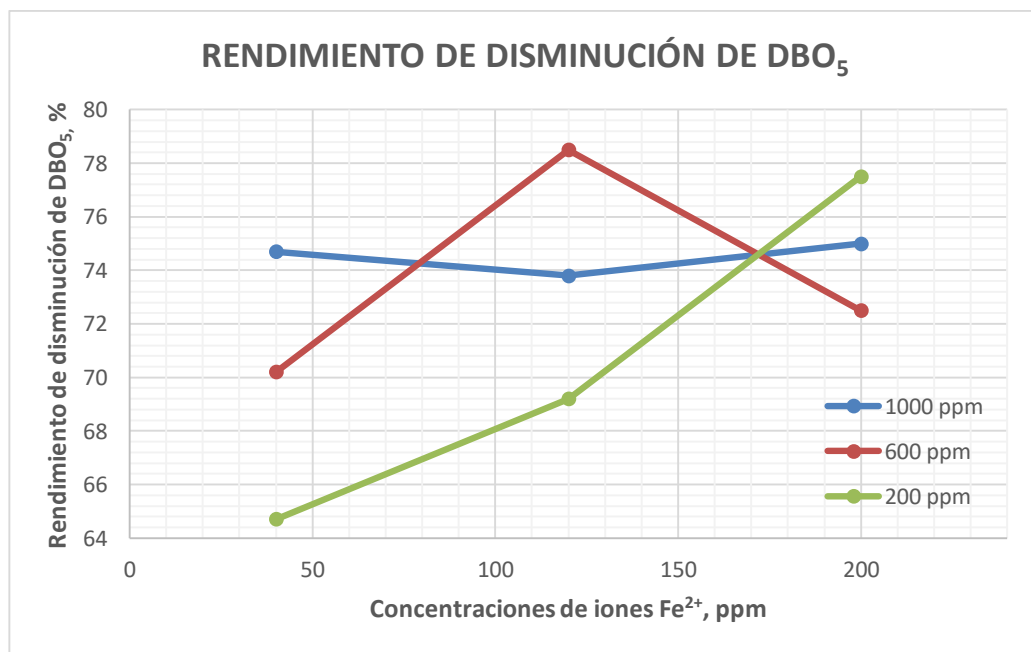
PROMEDIO DEL RENDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ SEGÚN LAS
CONCENTRACIONES DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO E IONES Fe²⁺

[H ₂ O ₂], ppm	1 000			600			200		
[Fe ²⁺], ppm	200	120	40	200	120	40	200	120	40
PROMEDIO, %	75,0	73,8	74,7	72,5	78,5	70,2	77,5	69,2	64,7
MÍNIMO, %	74,7	73,8	73,6	72,2	78,2	69,9	77,1	68,3	64,3
MÁXIMO, %	75,1	73,9	75,4	73,2	78,9	70,8	77,8	70,8	65,0

FUENTE: Los Autores.

GRÁFICO Nº 06

PROMEDIO DEL RENDIMIENTO DE DISMINUCIÓN DE DBO₅ SEGÚN LAS
CONCENTRACIONES DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO E IONES Fe²⁺.



FUENTE: Los Autores.

✓ **INTERPRETACIÓN:**

En el grafico N° 06 se puede observar el comportamiento del rendimiento de disminución de DBO_5 (%) de cada muestra según las concentraciones de iones Fe^{2+} para cada concentración de peróxido de hidrógeno, observándose que el mayor rendimiento de disminución de DBO_5 se obtuvo a una concentración de iones Fe^{2+} de 120 ppm cuando la concentración de peróxido de hidrógeno fue de 600 ppm, siendo este rendimiento de 78,5%.

3.4. ANÁLISIS DE DISEÑO FACTORIAL CON DOS FACTORES

Para determinar si hay un efecto significativo en el rendimiento de la disminución de DBO_5 a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno e iones Fe^{2+} se utilizó el análisis de diseño factorial con dos factores, cuyos resultados se encuentran en la Tabla N° 13. Para lo cual se han planteado 3 hipótesis nulas, cada una emparejada con su correspondiente hipótesis alternativa.

H₀	:	Efecto A = 0	H₀	:	Efecto AB = 0
H_A	:	Efecto A ≠ 0	H_A	:	Efecto AB ≠ 0
H₀	:	Efecto B = 0			
H_A	:	Efecto B ≠ 0			

TABLA N° 05

ANÁLISIS (ANOVA) DE DISEÑO FACTORIAL CON DOS FACTORES

VARIABILIDAD	SC	GL	CM	Fc	VALOR r-p
EFFECTO A	SCA	a-1	CMA	CMA/CME	p(F > FcA)
EFFECTO B	SCB	b-1	CMB	CMB/CME	p(F > FcB)
EFFECTO AB	SC AB	(a-1)(b-1)	CMAB	CMAB/CME	p(F > FcAB)
ERROR	SCE	ab(n-1)	CME		
TOTAL	SCT	abc-1			

FUENTE: Los Autores

Al efecto cuyo valor-p sea menor al valor especificado para α , se declara estadísticamente significativo o se dice que está activo.

TABLA N° 06
ANÁLISIS (ANOVA) DE DISEÑO FACTORIAL PARA DETERMINAR
EL EFECTO DE LAS CONCENTRACIONES DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO E
IONES Fe^{2+} EN EL RENDIMIENTO DE LA DISMINUCIÓN DE DBO_5

FUENTES DE VARIACION	SC	gl	CM	Fc	F _T	D.E.
Concentración de peróxido de hidrógeno	99,7919	2	49,896	115,23	3,55	R
Concentración de iones Fe^{2+}	109,2385	2	54,619	126,14	3,55	R
Interacción $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	191,9659	4	47,991	100,83	2,93	R
Error	7,8	18	0,433			
Total	408,7963	16				

Fuente: Autores

INTERPRETACIÓN:

En la tabla N° 13, se observa el análisis de Diseño factorial con tres factores, en donde al analizar se visualizó para cada uno de los efectos con un $\alpha = 0,05$; $F_T < F_c$, lo cual nos permite rechazar la hipótesis nula, por lo tanto se concluye que los tres efectos **A**: concentración de peróxido de hidrógeno (ppm), **B**: concentración de iones Fe^{2+} (ppm) y la interacción **AB** influyen significativamente en el promedio del rendimiento de disminución de DBO_5 .

CAPITULO IV:

CONCLUSIONES

Bajo las condiciones en que se ha realizado el presente trabajo de investigación, teniendo en cuenta sus ventajas y limitaciones, se concluye el resultado en función al rendimiento de disminución de DBO_5 .

- ❖ Se determinó que las concentraciones óptimas de peróxido de hidrógeno e iones Fe^{2+} son 600 ppm y 120 ppm respectivamente, alcanzándose un 78,9% de remoción de DBO_5 . La proporción entre la concentración de iones Fe^{2+} y peróxido de hidrógeno es de 1 a 5. La reducción de la DBO_5 fue de 35 000 ppm a 7 600 ppm.
- ❖ El proceso Fenton, consiste en la combinación de sales Fe^{2+} con H_2O_2 a un pH ácido para generar radicales hidroxilos ($\text{HO}\bullet$), los cuales tiene una alta capacidad oxidativa y puede romper fácilmente los enlaces de las moléculas orgánicas. Presenta su máxima oxidación catalítica en un rango de pH de 3 a 4,5, a pH mayores el catalizador se oxida fácilmente a Fe^{3+} y precipita en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de color rojizo lo cual disminuye la remoción de la DBO. Así mismo, el proceso Fenton genera una reacción exotérmica que irá aumentando en función a la concentración de peróxido de hidrógeno. Esto generará principalmente, al elevarse la temperatura, la descomposición del peróxido de hidrógeno; afectando negativamente a la remoción de la DBO.
- ❖ Según los ensayos realizados, la demanda bioquímica de oxígeno en una destilería de alcohol en la Región Lambayeque se encuentra en 35 000 ppm lo que equivale a 35 g/L. Significa que se requieren 35 gramos de O_2 para estabilizar la materia orgánica biodegradable en 1 L de vinaza. La solubilidad del O_2 en agua a 25°C es aproximadamente 8,1 mg/L H_2O , entonces se necesitan 4 320 litros de agua para estabilizar un solo litro de vinaza. Una destilería de 12 000 litros de alcohol/día que descarga 156 000 litros de vinaza/día; agota el O_2 disuelto de 674 000 m^3 de agua/día. Después de los ensayos se logra reducir la DBO_5 hasta 7 600 ppm lo que equivale, siguiendo el mismo proceso anterior, a 940 litros de agua para estabilizar un solo litro de vinaza que aún continúa siendo elevado pero se logra una reducción de más del 350% en función a su poder contaminante.

CAPITULO V: RECOMENDACIONES

- ❖ Realizar un estudio para determinar el tiempo de tratamiento y pH óptimos en el tratamiento de las muestras de vinaza con los reactivos del proceso Fenton, y evaluar los rendimientos obtenidos.
- ❖ Evaluar el proceso oxidativo Fenton a la temperatura de descarga de la vinaza, 95°C aproximadamente, para evaluar menores tiempos de tratamiento sin que se vea afectado el rendimiento de disminución de DBO.
- ❖ Evaluar las concentraciones óptimas obtenidas en el presente trabajo de investigación usándolas en otros tipos de efluentes industriales.
- ❖ Realizar un estudio de prefactibilidad técnico-económica del diseño de una planta de tratamiento de vinazas con el proceso oxidativo Fenton en la región Lambayeque en base a los resultados obtenidos en el presenta trabajo de investigación.
- ❖ Disponer con laboratorios en la facultad de ingeniería química e industrias alimentarias equipados con instrumentos calibrados, estandarizados y normalizados y reactivos en óptima condiciones para obtener resultados más confiables y con menor porcentaje de error.
- ❖ Mejorar la infraestructura de la facultad de ingeniería química e industrias alimentarias para contar con ambientes disponibles solo para la realización de investigaciones y uso de tesis.
- ❖ Continuar realizando convenios entre la Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo y las distintas empresas de la región que permitan a los alumnos la realización de investigaciones en sus instalaciones, las cuales favorecerán tanto al tesis como a las mismas empresas.

CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ❖ **AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AWWA, WPCF** (1992). Métodos Normalizados para Análisis de Aguas Potables y Residuales. 17va edición. Ediciones Díaz de Santos S. A. Madrid – España, pág. 5-2 al 5-7.
- ❖ **BAUTISTA Z. F., DURÁN B. M.** (2000). Análisis del beneficio y riesgo potenciales de la aplicación al suelo de vinazas crudas y tratadas biológicamente. México.
- ❖ **CASTAÑEDA PAREDES M. ELIZABETH** (2011). Evaluación de los procesos de tratamiento de las vinazas de destilerías. Trujillo – Perú.
- ❖ **COBOS B. YAZMIN L. & ORTIZ G. HELDA M.** (2007). Evaluación del Impacto Ambiental producido por el Tratamiento de Vinazas. Colombias.
- ❖ **DOMÈNECH XAVIER, JARDIM WILSON F. Y LITTER I.** (2008). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Argentina.
- ❖ **F. HUNTER**, “Chemical Oxidation, Technologies for the Nineties”. W.W. Eckenfeld, A.R. Bowers y J.R. Roth Editores. Technomic Publication (1997).
- ❖ **F.R.RIVAS, F.J. BELTRÁN, J. FRADES Y P. BUXEDA**, Wat. Res.,35, 387-396 (2001).
- ❖ **GUTIERREZ F., CORTIJO M., ARRABAL C.,** (2004). Tratamiento y oxidación avanzada de lixiviados. España.
- ❖ **INESCO** (1979) Estudio de factibilidad para la concentración de vinaza y producción de levadura seca. INESCO Ltda Cali, Colombia.
- ❖ **HERNÁNDEZ SAMPIERI R., FERNÁNDEZ COLLADO C.** (2010). Metodología de la Investigación. 5ta edición. McGRAW-HILL / INTERAMERICANA EDITORES, S.A. Pág. 118 – 136.
- ❖ **HYTSA ESTUDIOS Y PROYECTOS S.A.** (2010) Cap. 6: Cuerpos Receptores. Argentina.
- ❖ **ISAZA JIMÉNEZ LINA VANESA, RODRÍGUEZ RIVERA DIANA CAROLINA, MACHUCA MARTÍNEZ FIDERMAN** (2011). Estudio exploratorio en el

tratamiento de vinazas mediante fotocátalisis solar homogénea en un reactor de película descendente, pág 48 – 54.

- ❖ **JIMÉNEZ I. L.; RODRÍGUEZ R. D.; MACHUCA M. F.** (2011). Estudio explorativo en el tratamiento de vinazas mediante fotocátalisis solar homogénea en un reactor de película descendente. Colombia.
- ❖ **MARTÍNEZ, N. S., J. F. FERNÁNDEZ, X. F. SEGURA Y A. S. FERRER.** 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials B* 101: 315-322.
- ❖ **MÉNDEZ N. R.; GARCÍA R. R.; CASTILLO B. E.** (2010). Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton. México.
- ❖ **PERERA H. JORGE G.** (2008). Concentración y combustión de Vinazas. Argentina.
- ❖ **PEREZ B. I., GARRIDO C. N.** (2012). Tratamiento de efluentes de la Industria Alcohólica: Ventajas y Desventajas. Cuba.
- ❖ **PERÉZ P. E.; RODRIGUEZ M. A.** (2010). Optimización del tratamiento del licor negro y la vinaza por medio de Foto- Fenton. México.
- ❖ **POLONI MILENA,** (2004). Proceso Foto-Fenton.
- ❖ **ROBLES G. V., VILLALOBOS C. F.** (2009). Vinazas: Un problema de Contaminación Ambiental. México.
- ❖ **ROMERO R. ALBERTO.** (2010) Tratamiento de aguas residuales. 3era edición. Colombia.
- ❖ **SARRIA PATRICIA & PRESTON THOMAS.** (1992). Reemplazo parcial del jugo de caña con vinaza y uso del grano de soya a cambio de torta en dietas de cerdos de engorde. Cali. Colombia.
- ❖ **SEDLAK D.L. Y ANDREN A.W.,** *Environ. Sci. Technol.*, 25, 777-782 (1991).
- ❖ **S.H. BOSSMANN, E. OLIVEROS, S. GÖB, S. SIEGWART, E.P. DAHLEN, L. PAYAWAN,** Jr., M. Straub, M. Wörner y A.M. Braun, *J. Phys. Chem. A*, 102, 5542-5550 (1998).

CAPITULO VII: APÉNDICE

APENDICE 1

TABLA N° 01

DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO₅) SEGÚN CONCENTRACIONES DE
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO E IONES Fe²⁺

[H ₂ O ₂] [Fe ²⁺]	DBO ₅ (ppm)			
	200 ppm	120 ppm	40 ppm	BLANCO
1 000 ppm	8 950	9 450	9 500	36 000
	9 100	9 400	8 850	35 000
	8 950	9 450	9 000	35 600
600 ppm	10 000	7 850	10 850	36 000
	9 650	7 600	10 500	35 000
	10 000	7 800	10 850	35 600
200 ppm	8 550	11 400	12 600	36 000
	8 700	11 400	12 600	35 000
	8 550	10 500	12 600	35 600

FUENTE: Los autores.

7.1 FORMULA PARA EVALUAR EL RENDIMIENTO EN LA DISMINUCIÓN DE DBO₅:

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100$$

Donde:

DBO₅ blanco = Demanda bioquímica de oxígeno del blanco, en cada repetición.

DBO₅ trat = Demanda bioquímica de oxígeno de la muestra con tratamiento.

7.2 RENDIMIENTO EN LA DISMINUCIÓN DE DBO_5 (%) PARA UNA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 1 000ppm.

- **Concentración de iones Fe^{2+} = 200 ppm**

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{36\,000 - 8\,950}{36\,000} \times 100 = 75,1 \%$$

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,000 - 9\,100}{35\,000} \times 100 = 74,7 \%$$

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,600 - 8\,950}{35\,600} \times 100 = 75,1 \%$$

- **Concentración de iones Fe^{2+} = 120 ppm**

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{36\,000 - 9\,450}{36\,000} \times 100 = 73,8 \%$$

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,000 - 9\,400}{35\,000} \times 100 = 73,9 \%$$

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,600 - 9\,450}{35\,600} \times 100 = 73,8 \%$$

- **Concentración de iones Fe^{2+} = 40 ppm**

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{36\,000 - 9\,500}{36\,000} \times 100 = 73,6 \%$$

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,000 - 8\,850}{35\,000} \times 100 = 75,4 \%$$

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,600 - 9\,000}{35\,600} \times 100 = 75,0 \%$$

7.3 RENDIMIENTO EN LA DISMINUCIÓN DE DBO_5 (%) PARA UNA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 600ppm.

- **Concentración de iones Fe^{2+} = 200 ppm**

$$\%R = \frac{|\text{DBO}_5 \text{ blanco} - \text{DBO}_5 \text{ trat}|}{\text{DBO}_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{36\,000 - 10\,000}{36\,000} \times 100 = 72,2 \%$$

$$\%R = \frac{|\text{DBO}_5 \text{ blanco} - \text{DBO}_5 \text{ trat}|}{\text{DBO}_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,000 - 9\,650}{35\,000} \times 100 = 73,2 \%$$

$$\%R = \frac{|\text{DBO}_5 \text{ blanco} - \text{DBO}_5 \text{ trat}|}{\text{DBO}_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,600 - 10\,000}{35\,600} \times 100 = 72,2 \%$$

- **Concentración de iones Fe^{2+} = 120 ppm**

$$\%R = \frac{|\text{DBO}_5 \text{ blanco} - \text{DBO}_5 \text{ trat}|}{\text{DBO}_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{36\,000 - 7\,850}{36\,000} \times 100 = 78,2 \%$$

$$\%R = \frac{|\text{DBO}_5 \text{ blanco} - \text{DBO}_5 \text{ trat}|}{\text{DBO}_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,000 - 7\,600}{35\,000} \times 100 = 78,9 \%$$

$$\%R = \frac{|\text{DBO}_5 \text{ blanco} - \text{DBO}_5 \text{ trat}|}{\text{DBO}_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,600 - 7\,800}{35\,600} \times 100 = 78,3 \%$$

- **Concentración de iones Fe^{2+} = 40 ppm**

$$\%R = \frac{|\text{DBO}_5 \text{ blanco} - \text{DBO}_5 \text{ trat}|}{\text{DBO}_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{36\,000 - 10\,850}{36\,000} \times 100 = 69,9 \%$$

$$\%R = \frac{|\text{DBO}_5 \text{ blanco} - \text{DBO}_5 \text{ trat}|}{\text{DBO}_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,000 - 10\,500}{35\,000} \times 100 = 70,8 \%$$

$$\%R = \frac{|\text{DBO}_5 \text{ blanco} - \text{DBO}_5 \text{ trat}|}{\text{DBO}_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,600 - 10\,850}{35\,600} \times 100 = 69,9 \%$$

7.4 RENDIMIENTO EN LA DISMINUCIÓN DE DBO_5 (%) PARA UNA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE 200ppm.

- **Concentración de iones Fe^{2+} = 200 ppm**

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{36\,000 - 8\,550}{36\,000} \times 100 = 76,3 \%$$

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,000 - 8\,700}{35\,000} \times 100 = 75,8 \%$$

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,600 - 8\,550}{35\,600} \times 100 = 76,3 \%$$

- **Concentración de iones Fe^{2+} = 120 ppm**

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{36\,000 - 11\,400}{36\,000} \times 100 = 68,3 \%$$

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,000 - 11\,400}{35\,000} \times 100 = 68,3 \%$$

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,600 - 10\,500}{35\,600} \times 100 = 70,8 \%$$

- **Concentración de iones Fe^{2+} = 40 ppm**

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{36\,000 - 12\,600}{36\,000} \times 100 = 65,0 \%$$

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,000 - 12\,600}{35\,000} \times 100 = 65,0 \%$$

$$\%R = \frac{|DBO_5 \text{ blanco} - DBO_5 \text{ trat}|}{DBO_5 \text{ blanco}} \times 100 = \frac{35\,600 - 12\,600}{35\,600} \times 100 = 65,0 \%$$

TABLA N° 02

RENDIMIENTO EN LA DISMINUCIÓN DE DBO₅, SEGÚN LAS CONCENTRACIONES DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO E IONES Fe²⁺

[H ₂ O ₂] [Fe ²⁺]	RENDIMIENTO (%)		
	200 ppm	120 ppm	40 ppm
1 000 ppm	75,1	73,8	73,6
	74,7	73,9	75,4
	75,1	73,9	75,0
600 ppm	72,1	78,2	69,9
	73,2	78,9	70,8
	72,2	78,3	69,9
200 ppm	76,3	68,3	65,0
	75,8	68,3	65,0
	76,3	70,8	65,0

FUENTE: Los autores.

7.5. SUMA DE CUADRADOS PARA EL DISEÑO FACTORIAL CON DOS FACTORES:

$$C = \sum y_{....}^2 / N$$

$$SCT = \sum_{i=0}^a \sum_{j=0}^b \sum_{k=0}^c \sum_{l=0}^n y_{ijkl}^2 - y_{....}^2 / N$$

$$SCA = \sum_{j=1}^a y_{l...}^2 / bcn - y_{....}^2 / N$$

$$SCB = \sum_{j=1}^b y_{j..}^2 / acn - y_{....}^2 / N$$

$$SCAB = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij..}^2 / cn - y_{....}^2 / N - SCA - SCB$$

$$SCE = \sum_{k=1}^c y_{k..}^2 / acn - y_{....}^2 / N$$

TABLA N° 03

ANOVA PARA EL DISEÑO FACTORIAL CON DOS FACTORES

VARIABILIDAD	SC	GL	CM	Fc	VALOR r-p
EFFECTO A	SCA	a-1	CMA	CMA/CME	p(F > F0A)
EFFECTO B	SCB	b-1	CMB	CMB/CME	p(F > F0B)
EFFECTO AB	SC AB	(a-1)(b-1)	CMAB	CMAB/CME	p(F > F0AB)
ERROR	SCE	ab(n-1)	CME		
TOTAL	SCT	abn-1			

FUENTE: Los autores.

TABLA N°04.

SUMATORIA DE LOS RENDIMIENTOS EN LA DISMINUCIÓN DE DBO₅, SEGÚN LAS CONCENTRACIONES DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO E IONES Fe²⁺

[H ₂ O ₂] [Fe ²⁺]	RENDIMIENTO (%)			TOTAL
	200 ppm	120 ppm	40 ppm	
1 000 ppm	75,1	73,8	73,6	670,5
	74,7	73,9	75,4	
	75,1	73,9	75,0	
	224,9	221,6	224,0	
600 ppm	72,1	78,2	69,9	663,5
	73,2	78,9	70,8	
	72,2	78,3	69,9	
	217,5	235,4	210,6	
200 ppm	76,3	68,3	65,0	630,8
	75,8	68,3	65,0	
	76,3	70,8	65,0	
	228,4	207,4	195,0	
TOTAL	670,8	664,4	629,6	1964,8

FUENTE: Los autores.

Suma de cuadrados para cada efecto:**Efecto A:** Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno**Efecto B:** Efecto de la concentración de iones Fe^{2+} .

$$A = 3$$

$$B = 3$$

$$N = 3$$

$$C: \frac{1964,8^2}{3 \times 3 \times 3} = 142\,979,2237$$

$$SCA: \frac{670,5^2 + 663,5^2 + 630,8^2}{3 \times 3} - 142\,979,2237 = 99,7919$$

$$SCB: \frac{670,8^2 + 664,4^2 + 629,6^2}{3 \times 3} - 142\,979,2237 = 109,2385$$

SCAB:

$$\frac{224,9^2 + 221,6^2 + 224,0^2 + 217,5^2 + 235,4^2 + 210,6^2 + 228,4^2 + 207,4^2 + 195,0^2}{3} - 142\,979,2237 - 99,7919 - 109,2385 = 191,9659$$

SCT:

$$\begin{aligned} &75,1^2 + 74,7^2 + 75,1^2 + 73,8^2 + 73,9^2 + 73,9^2 + 73,6^2 + 75,4^2 + 75,0^2 + 72,1^2 + 73,2^2 \\ &+ 72,2^2 + 78,2^2 + 78,9^2 + 78,3^2 + 69,9^2 + 70,8^2 + 69,9^2 + 76,3^2 + 75,8^2 + 76,3^2 + 68,3^2 \\ &+ 68,3^2 + 70,8^2 + 65,0^2 + 65,0^2 + 65,0^2 - 142\,979,2237 \\ &= 143\,388,02 - 142\,979,2237 = 408,7963 \end{aligned}$$

SCE:

$$408,7963 - 99,7919 - 109,2385 - 191,9659 = 7,8$$

- **GRADOS DE LIBERTAD PARA CADA EFECTO**

EFECTO A:	$3 - 1 = 2$
EFECTO B:	$3 - 1 = 2$
EFECTO AB:	$(3 - 1)(3 - 1) = 4$
ERROR:	$3 \times 3 \times (3 - 1) = 18$
TOTAL:	$3 \times 3 \times 3 - 1 = 26$

- **CUADRADOS MEDIOS PARA CADA EFECTO:**

EFECTO A:

$$CMA = \frac{99,7919}{2} = 49,896$$

EFECTO B:

$$CMB = \frac{109,2385}{2} = 54,619$$

EFECTO AB:

$$CMAB = \frac{191,9659}{4} = 47,991$$

EFECTO TOTAL:

$$CMT = \frac{408,7963}{26} = 15,723$$

ERROR:

$$CME = \frac{7,8}{18} = 0,433$$

- **VALOR DE “F_c” PARA CADA EFECTO:**

EFECTO A:

$$F_c = \frac{49,896}{0,433} = 115,23$$

EFECTO B:

$$F_c = \frac{54,619}{0,433} = 126,14$$

EFECTO AB:

$$F_c = \frac{47,991}{0,433} = 110,83$$

- **VALOR DE “ F_T ” PARA CADA EFECTO:**

Del **ANEXO N° 2** se obtienen los siguientes datos para cada F_T

EFECTO A: $F_{T(0.05, 2, 18)} = 3,55$

EFECTO B: $F_{T(0.05, 2, 18)} = 3,55$

EFECTO AB: $F_{T(0.05, 4, 18)} = 2,93$

- Cada valor de F_c es comparado con F_T para cada efecto, luego si $F_c > F_T$ se rechaza la hipótesis nula y si $F_c < F_T$ se acepta la hipótesis nula.

APENDICE 2

- ✚ **Determinación de la fórmula para el cálculo del Volumen (mL) de Peróxido de Hidrógeno al 3% que se adicionará a cada muestra según las ppm (mg/L) que se han establecido.**

$$mg\ H_2O_2/L = \frac{mg\ H_2O_2}{Vol\ Total\ (L)} = \frac{mg\ H_2O_2}{(Vmuestra + VH_2O_2\ al\ 3\%)/1000}$$

$$mg\ H_2O_2 = VH_2O_2\ al\ 3\% * Pureza\ H_2O_2 * 1000$$

$$\frac{mg\ H_2O_2}{L} = \frac{VH_2O_2\ al\ 3\% * Pureza\ H_2O_2 * 1000}{\frac{(Vmuestra + VH_2O_2\ al\ 3\%)}{1000}}$$

$$(Vmuestra + VH_2O_2\ al\ 3\%) * mg\ H_2O_2/L = VH_2O_2\ al\ 3\% * PurezaH_2O_2 * 10^6$$

$$VH_2O_2\ al\ 3\% = \frac{Vmuestra(ml) * mg\ H_2O_2/L}{(PurezaH_2O_2 * 10^6 - mg\ H_2O_2/L)}$$

- ✚ **Determinación de la fórmula para el cálculo de la masa (g) de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ que se adicionará a cada muestra según las ppm (mg/L) de iones Fe^{2+} que se han establecido.**

$$mgFe^{2+}/L = \frac{mg\ Fe^{2+}}{Vol\ Total\ (L)} = \frac{mg\ Fe^{2+}}{(Vmuestra + VH_2O_2\ al\ 3\%)/1000}$$

$$mg\ de\ Fe^{2+} = Masa\ FeSO_4 \cdot 7H_2O * \frac{PM\ Fe\ en\ la\ sal}{PM\ de\ la\ sal} * Pureza\ FeSO_4 \cdot 7H_2O * 1000$$

$$mgFe^{2+}/L = \frac{Masa\ FeSO_4 \cdot 7H_2O * \frac{PM\ Fe\ en\ la\ sal}{PM\ de\ la\ sal} * Pureza\ FeSO_4 \cdot 7H_2O * 1000}{(Vmuestra + VH_2O_2\ al\ 3\%)/1000}$$

$$\begin{aligned} & (Vmuestra + VH_2O_2\ al\ 3\%) * mgFe^{2+}/L \\ & = Masa\ FeSO_4 \cdot 7H_2O * \frac{PM\ Fe\ en\ la\ sal}{PM\ de\ la\ sal} * Pureza\ FeSO_4 \cdot 7H_2O * 10^6 \end{aligned}$$

$$Masa\ FeSO_4 \cdot 7H_2O = \frac{(Vmuestra + VH_2O_2\ al\ 3\%) * mgFe^{2+}/L}{\frac{PM\ Fe\ en\ la\ sal}{PM\ de\ la\ sal} * Pureza\ FeSO_4 \cdot 7H_2O * 10^6}$$

Donde:

Pureza H ₂ O ₂	0.03	%p/v
Pureza FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.98	%p/p
Peso Molecular Fe ²⁺	55.84	gr/mol
Peso Molecular FeSO ₄ ·7H ₂ O	278.02	gr/mol
Peso Molecular H ₂ O ₂	34.01	gr/mol
PM Fe ²⁺ / PM FeSO ₄ ·7H ₂ O en la sal	0.201	gr/gr
Volumen de muestra	250	ml

TABLA N°05.

**VOLUMEN DE PEROXIDO DE HIDRÓGENO (mL) Y MASA DE $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)
PARA CADA TRATAMIENTO CON UN VOLUMEN DE MUESTRA DE 250 mL.**

mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$	mg Fe^{2+}/L	Volumen H_2O_2 (mL)	Masa (g) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
1000	200	8.62	0.26
1000	120	8.62	0.16
1000	40	8.62	0.05
600	200	5.10	0.26
600	120	5.10	0.16
600	40	5.10	0.05
200	200	1.68	0.26
200	120	1.68	0.15
200	40	1.68	0.05

Fuente: Los autores.

CAPITULO VIII: ANEXOS

ANEXO 1: FOTOS PARTES EXPERIMENTAL

8.1. Tratamiento Fenton, durante una hora de las nueve muestras de vinaza sin diluir según concentraciones de peróxido de hidrógeno e iones Fe^{2+} y un blanco.



8.2. Dilución de cada una las muestras para iniciar determinación de DBO_5 . Para todas las muestras se usó una dilución del 0,5% por tratarse de un efluente industrial, se tomó una alícuota de 3,5 ml de muestra tratada y se diluyó en 700 ml.



8.3. Verter rápidamente la dilución final en dos frascos de 300 ml por cada muestra hasta rebosar evitando la formación de burbujas de aire, tapas los frascos herméticamente.



8.4. Uno de los frascos se incubará durante 5 días mientras que al otro se le adicionará 1 ml de solución de sulfato de manganeso seguido por 1 ml de solución álcali, yoduro, nitrato bajo la superficie del líquido.



8.5. Se tapa cuidadosamente para eliminar todas las burbujas de aire, se mezcla por inversión por lo menos 15 veces.



8.6. Después de por lo menos dos minutos de que ha sedimentado nuevamente y ha quedado por lo menos 100 ml de sobrenadante transparente, cuidadosamente se remueve la tapa e inmediatamente se agrega 1 ml de H_2SO_4 concentrado.



8.7. Se tapa nuevamente y se mezcla invirtiendo varias veces hasta que la disolución sea completa.



8.8. Se toma un volumen de 201 ml en una Fiola previamente calibrada a esta medida y se vierte a un matraz Erlenmeyer de 500 ml.



8.9. Se titula con solución de tiosulfato 0,025N hasta alcanzar un color amarillo pálido.

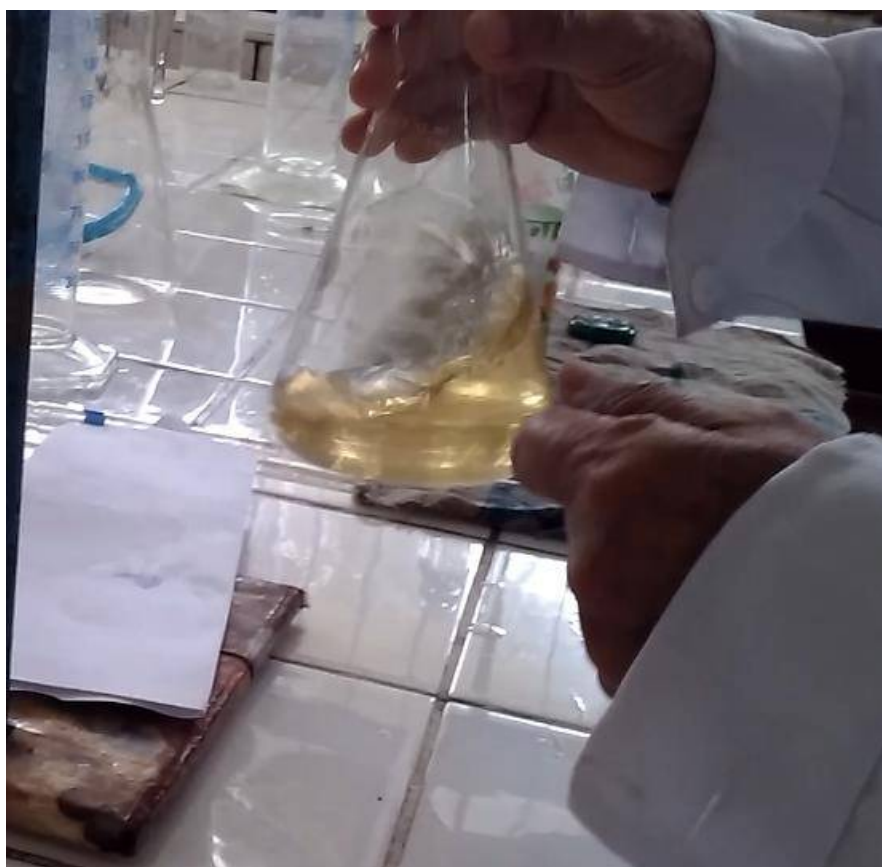




8.10. Se adiciona 1 ml de solución de almidón y se continúa la titulación hasta la primera desaparición del color azul. No se toma en cuenta las siguientes recoloraciones debido a efectos catalíticos de sustancias interferentes.







ANEXO 2: PERCENTILES DE LA DISTRIBUCIÓN F

Grados De Libertad Del Denominador	F95								
	Grados De Libertad Del Numerador								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234	236,8	238,5	240,5
2	18,51	19	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3	2,91	2,85	2,80
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,45	2,40	2,34
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12
60	4	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96
∞	3,84	3	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88

F95										
Grados De Libertad Del Denominador	Grados De Libertad Del Numerador									
	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	251.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	19.4	19.41	19.43	19.45	19.46	19.47	19.47	19.48	19.49	19.5
3	8.79	8.74	8.7	8.66	8.62	8.59	8.59	8.57	8.55	8.53
4	5.96	5.91	5.86	5.8	5.75	5.72	5.72	5.69	5.66	5.63
5	4.74	4.68	4.62	4.56	4.5	4.46	4.46	4.43	4.4	4.36
6	4.06	4.00	3.94	3.87	3.81	3.77	3.77	3.74	3.7	3.67
7	3.64	3.57	3.51	3.44	3.38	3.34	3.34	3.3	3.27	3.23
8	3.35	3.28	3.22	3.15	3.08	3.04	3.04	3.01	2.97	2.93
9	3.14	3.07	3.01	2.94	2.86	2.83	2.83	2.79	2.75	2.71
10	2.98	2.91	2.85	2.77	2.70	2.66	2.66	2.62	2.58	2.54
11	2.85	2.79	2.72	2.65	2.57	2.53	2.53	2.49	2.45	2.4
12	2.75	2.69	2.62	2.54	2.47	2.43	2.43	2.38	2.34	2.3
13	2.67	2.6	2.53	2.46	2.38	2.34	2.34	2.3	2.25	2.21
14	2.6	2.53	2.46	2.39	2.31	2.27	2.27	2.22	2.18	2.13
15	2.54	2.48	2.4	2.33	2.25	2.2	2.2	2.16	2.11	2.07
16	2.49	2.42	2.35	2.28	2.19	2.15	2.15	2.11	2.06	2.01
17	2.45	2.38	2.31	2.23	2.15	2.10	2.1	2.06	2.01	1.96
18	2.41	2.34	2.27	2.19	2.11	2.06	2.06	2.02	1.97	1.92
19	2.38	2.31	2.23	2.16	2.07	2.03	2.03	1.98	1.93	1.88
20	2.35	2.28	2.2	2.12	2.04	1.99	1.99	1.95	1.9	1.84
21	2.32	2.25	2.18	2.10	2.01	1.96	1.96	1.92	1.87	1.81
22	2.3	2.23	2.15	2.07	1.98	1.94	1.94	1.89	1.84	1.78
23	2.27	2.2	2.13	2.05	1.96	1.91	1.91	1.86	1.81	1.76
24	2.25	2.18	2.11	2.03	1.94	1.89	1.89	1.84	1.79	1.73
25	2.24	2.16	2.09	2.01	1.92	1.87	1.87	1.82	1.77	1.71
26	2.22	2.15	2.07	1.99	1.90	1.85	1.85	1.8	1.75	1.69
27	2.2	2.13	2.06	1.97	1.88	1.84	1.84	1.79	1.73	1.67
28	2.19	2.12	2.04	1.96	1.87	1.82	1.82	1.77	1.71	1.65
29	2.18	2.1	2.03	1.94	1.85	1.81	1.81	1.75	1.7	1.64
30	2.16	2.09	2.01	1.93	1.84	1.79	1.79	1.74	1.68	1.62
40	2.08	2.00	1.92	1.84	1.74	1.69	1.69	1.64	1.58	1.51
60	1.99	1.92	1.84	1.75	1.65	1.59	1.59	1.53	1.47	1.39
120	1.91	1.83	1.75	1.66	1.55	1.50	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	1.83	1.75	1.67	1.57	1.46	1.39	1.39	1.32	1.22	1.00