

Degradación fotocatalítica de detergentes en efluentes domésticos

Lizardo Visitación y Nadia Gamboa*

Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima 32, Perú

Resumen

El dodecilsulfonato de sodio, principal agente tensoactivo de los detergentes comerciales, fue seleccionado como molécula modelo para estudiar la degradación por procesos oxidativos avanzados de muestras de efluentes de lavandería doméstica e industrial usando el sistema $H_2O_2/TiO_2/UV$ en un reactor de lecho fluidizado. La caracterización del catalizador se realizó por Rayos X; los principales parámetros químicos analizados fueron par iónico azul de metileno – LAS, DQO, CO_2 disuelto, Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , Fe^{3+} y bioensayos con *Daphnia magna*.

Abstract

Sodium dodecylbenzenesulfonate, main tensoactive present in commercial detergents, was selected as model molecule to study degradation of domestic and industrial laundry wastewater samples by advanced oxidative processes using $H_2O_2/TiO_2/UV$ system in fluidized bed reactor. Catalyst was studied by X-Ray; main chemical parameters measured were ionic pair methylene blue – LAS, DQO, dissolved CO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , Fe^{3+} and bioassays with *Daphnia magna*.

Palabras clave: LAS, procesos oxidativos avanzados, detergentes, Carapongo

Introducción

La contaminación del agua dulce es una de las principales preocupaciones de la sociedad. Es un recurso limitado dado que apenas 0,01% del agua dulce del mundo proviene de los

ríos, lagos y humedales, y, por distribución geográfica, sólo 1% del agua superficial mundial es de fácil acceso y apta para el consumo humano¹. La contaminación del agua será uno de los factores limitantes en el crecimiento económico en el presente siglo; algunos conflictos entre pueblos tendrán su origen en la disponibilidad de cantidad suficiente de agua dulce de buena calidad. Para la ciudad de Lima, la segunda con mayor población ubicada en un desierto, la conservación y el buen manejo del agua son factores determinantes.

La contaminación de los cuerpos de agua es continua y descontrolada; muchas de las sustancias, que en la actualidad no se consideran tóxicas, están siendo vertidas en ríos, lagos, acuíferos subterráneos, casi sin ningún control. En los últimos años se ha procedido a la reevaluación de muchas sustancias, entre ellas los detergentes, cuyo alto consumo conduce a una alta carga de contaminación en los cuerpos acuáticos con preocupantes consecuencias ecotoxicológicas. En la actualidad hay varios grupos de investigación científica evaluando, mediante bioindicadores, los efectos en la cadena trófica, al nivel de disruptores endocrinos, tales como feminización de algunas especies, problemas reproductivos, incremento de casos de cáncer, entre otros. Aplicando el principio precautorio y de prevención contemplado en la legislación peruana², los detergentes deben ser considerados como uno de los principales problemas ambientales generados por los efluentes domésticos locales. En la normativa nacional se les considera un parámetro potencialmente perjudicial en aguas quedando pendiente una reglamentación en aguas residuales o efluentes.

Alquilbencensulfonatos, LAS

El consumo mundial de detergentes se ha incrementado directamente con la población. Como se puede observar en la Tabla 1³⁻⁶, el consumo per capita de detergentes ha aumentado en un 80%. A nivel nacional, el consumo de

* E-mail: ngamboa@pucp.edu.pe

detergentes también ha aumentado en los últimos años⁷, como se aprecia fácilmente en la Tabla 2.

Tabla 1. Consumo mundial de detergentes

Año	Consumo, ton	Población, millones	Consumo per capita aproximado, g/d
Antes de 1965	0	3000	0
1987	1,8 x 10 ⁶	5000	1,0
2000	4,0 x 10 ⁶	6080	1,8

Tabla 2. Consumo nacional de detergentes

Año	Consumo, ton	Población media millones	Consumo per capita aproximado, g/d
1996	64904	24	7,9
1997	74859		
1998	68286		
1999	79245	26	8,4
2000	78119		
2001	81707		

Los detergentes sintéticos tienen propiedades limpiadoras, son surfactantes debido a su estructura anfifílica y no forman fácilmente sales insolubles con elementos mayoritarios en aguas como calcio y magnesio. Su estructura presenta una cabeza polar o un grupo iónico, por lo general sulfonatos, por lo que tienen muy buena afinidad por el agua, y otra parte formada por una cadena hidrocarbonada insoluble en agua.

El principal componente en la mezcla detergente es el agente tensoactivo o surfactante. Los alquilbencensulfonatos lineales (LAS, Figura 1) son los más importantes tensoactivos sintéticos empleados en los detergentes domésticos que alcanzan 4 millones ton/año de producción mundial³.

LAS es una mezcla de homólogos lineales con cadenas de 10 a 14 átomos de carbono y sus respectivos isómeros de sustitución del grupo fenilo en posiciones 2 a 7, contándose hasta 26 isómeros. Debido a su variabilidad estructural, LAS tiene una solubilidad en agua que varía entre 0,2 y 160 mg/L y coeficientes de distribución K_d en el rango de menos de 1000 hasta 6000 L/kg. La longitud variable de la cadena alquímica no sustituida causa que cada isómero tenga características diferentes en cuanto a adsorción y biodegradación. La adsorción se incrementa conforme crece la longitud de la cadena alquímica y además según la posición del grupo fenilo se acerca al final de la cadena alquímica. LAS es no volátil, no particiona en la atmósfera y las reacciones de fotólisis e hidrólisis de este compuesto tienen muy poco efecto sobre el ambiente⁸. Una completa información⁹ sobre este compuesto y sus homólogos está disponible en forma

electrónica desarrollado por el Programa Internacional de Seguridad Química, joint venture de PNUMA, OIT y OMS.

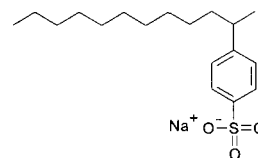


Figura 1. 4-n-Dodecylbencensulfonato de sodio, C₁₂ LAS

En promedio, una muestra comercial de detergente contiene moléculas de LAS en aproximadamente las siguientes proporciones: C₁₀ 3,9%, C₁₁ 37,4%, C₁₂ 35,7%, C₁₃ 23,1% y C₁₄ 0,2%. El C₁₂ LAS es uno de los componentes representativos en las formulaciones de los detergentes domésticos y presenta propiedades¹⁰⁻¹¹ físicas, químicas y toxicológicas intermedias entre los componentes de LAS de cadena corta C₁₀, C₁₁ y de cadena larga C₁₃ y C₁₄. Se añaden aditivos al detergente para favorecer la remoción de las grasas y suciedad y mejorar la calidad del lavado. Sobre la base de los ingredientes declarados en las envolturas de los productos comerciales en el mercado local se elaboró la Tabla 3.

Las mezclas de LAS pueden ser degradadas al 50% en condiciones aeróbicas en un período aproximado de 2 días. Se considera que las cadenas cortas C₁₀ y C₁₁ son degradadas preferente y más rápidamente en comparación con las cadenas largas. En ambientes con bajo contenido de OD (1 mg/L) sólo se produce una biodegradación parcial y selectiva del LAS (sólo los componentes de cadena carbonada menor a 12. En el caso de ambientes anóxicos (> 0,1 mg/L OD), como es el caso en tratamientos con digestores de lodos activados, en las aguas subterráneas contaminadas con aguas residuales y en zonas subóxicas de los sedimentos fluviales o lacustres no se produce biodegradación aparente en el mismo período de 2 días⁴. Es importante tener en cuenta que los componentes del

Tabla 3. Composición de detergentes comerciales peruanos

Detergente	Surfactante LAS	Cosurfactante	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	Blanqueador óptico
Na Pancha®	x	x	x		x
Sapolio® Lavavajillas	x		x		x
Ariel®	x	x		x	x
Ace®	x	x			x
Opal®	x	x	x	x	x
Bold-3®	x				x
Magia Blanca®	x	x		x	x
Ariel® con blanqueador	x	x		x	x
Blanca Nieve®	x		x	x	x

X declarado en el envase del producto

LAS de cadena larga se encuentran principalmente distribuidos en el sedimento.

En algunos estudios³ realizados sobre la exposición de *Oncorhynchus mykiss* y *Pimephales promeleas* a la mezcla de C₁₀ a C₁₃ LAS, en concentraciones cercanas a 1 mg/L, se encontró que la concentración en hígado y órganos internos aumentó rápidamente mientras que en músculos y agallas sólo se produce un ligero incremento regulado principalmente por la perfusión. Los componentes más hidrofóbicos presentan mayor facilidad de bioconcentración. En el caso de *Oncorhynchus mykiss*, los componentes de LAS alcanzan valores del factor de bioconcentración (BFC) entre 1,4 y 372 L/kg. Esto indica que, por ejemplo, para C₁₂ LAS con BFC igual a 153 L/kg, existe 153 veces la concentración de LAS en el tejido del pez comparado con la concentración en agua. En el caso del *Pimephales promeleas*, los componentes de LAS alcanzan valores de BFC entre 6 y 990 L/kg. La toxicidad aguda, LC₅₀, del ácido dodecilbencensulfónico para especies de agua dulce se presenta en la Tabla 4^{8, 12}

En el río Mississippi, Estados Unidos, se ha calculado que, para una población de 67 371 000 habitantes que consume un promedio de 2,6 g/d de la mezcla tensoactiva y cuyos efluentes municipales han sido sometidos a tratamientos físico, químico y biológico, la concentración⁸ de la mezcla de LAS en el agua varía entre 0,1 y 28,1 mg/L. En el litoral de la Bahía de Cádiz, España, efluentes domésticos sin tratamiento generados por una población de 100 000 habitantes presentaron concentraciones de 1 500 µg/L de LAS en agua y de 3 a 10 µg/L de este tensoactivo en el sedimento¹⁰. En la Laguna Bay, Filipinas, donde se vierte efluentes domésticos de una población de 2 000 000 de habitantes, se encontró¹³ entre 1,2 y 7,3 µg/L de LAS.

Tabla 4. Toxicidad de LAS en especies de agua dulce

Especie	Tiempo (d)	LC ₅₀ (mg/L)
<i>Ceriodaphnia</i>	7	20
<i>Daphnia pulex</i>	2	20
<i>Daphnia pulex</i>	2	7 - 49 *
<i>Rita rita</i>	4	6,9 - 7.2 **

* evaluado como dodecilbencensulfonato

** evaluado como dodecilbencensulfato de sodio

Procesos de oxidación avanzada

El volumen de aguas residuales que reciben tratamiento en la Provincia de Lima sólo es 4,4% del total⁷ (Tabla 5). Por

tanto, no se está satisfaciendo las necesidades básicas de servicios en esta zona, lo cual influye en la calidad de vida de sus habitantes.

Tabla 5. Tratamiento de aguas residuales en la Provincia de Lima

Categoría de aguas	Volumen, miles m ³ /d					
	1996	1997	1998	1999	2000	
Total aguas residuales	1484,4	1408,3	1545,7	1495,6	1476,6	
Aguas residuales no tratadas	1462,3	1369,5	1487,1	1434,1	1411,8	
Aguas tratadas SEDAPAL	Tratamiento físico	1,5	2,8	3,8	4,1	4,4
	Tratamiento biológico	22,0	38,8	58,6	60,7	64,8
Número total de plantas de tratamiento de aguas residuales	2	4	9	10	11	

Los sistemas de tratamiento de aguas residuales son primarios (físicos), secundarios (biológicos) y terciarios (biológico, químico o por radiación). En estos últimos, la eliminación de los compuestos tóxicos persistentes se realiza mediante la mineralización completa del contaminante o se busca que el compuesto inicial se degrade a compuestos inocuos. Los procesos terciarios se aplican sólo cuando el contaminante se encuentra en pequeñas concentraciones.

Los tratamientos por oxidación avanzada son procesos destructivos con oxidaciones fuertes. El fundamento de esta técnica de oxidación es la producción de radicales •OH y otras especies que actúen como agentes oxidantes no selectivos en la mineralización de compuestos contaminantes orgánicos. Entre los principales procesos de oxidación avanzada están la fotólisis H₂O₂/UV, fotocatalisis TiO₂/UV, fotocatalisis heterogénea H₂O₂/TiO₂/UV, procesos foto Fenton, catálisis mixta UV/O₃ o H₂O₂/UV/O₃, oxidación con agua supercrítica, bombardeo de electrones y radiación gamma.

Uno de los aspectos más importantes de la fotocatalisis ambiental es la disponibilidad de TiO₂, catalizador ideal en muchos aspectos ya que es relativamente barato, tiene gran estabilidad química y gran capacidad para fotogenerar huecos fuertemente oxidantes. Además, los electrones promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción son removidos por el oxígeno molecular para producir el superóxido. Esta remoción permite que los huecos positivos y los electrones generados no se recombinen y se pierda la actividad catalítica¹⁴.

Las formas comunes del catalizador TiO₂ son anatasa, rutilo y brookita. La variedad anatasa es la que presenta mayor actividad para la fotocatalisis debido a su superficie

química y gran potencial de conducción^{15, 16}. La diferencia entre rutilo y anatasa se atribuye a la diferente posición de la banda de conducción (más positiva para el rutilo) y a la gran velocidad de recombinación del par hueco-electrón fotoproducidos en el rutilo. La superficie de TiO₂ anatasa es generalmente muy hidroxilada y puede perder gradualmente agua a expensas de los grupos hidroxilos bajo un tratamiento térmico. El descenso de la densidad de los grupos hidroxilo ha sido relacionado recientemente con el descenso de la actividad fotocatalítica¹⁷. El rutilo se obtiene a altas temperaturas y tiene muy baja densidad de los grupos hidroxilos superficiales. Su rehidroxilación aún en presencia de soluciones acuosas es muy baja. La gran fotoactividad de la anatasa está correlacionada con su gran habilidad para intercambiar oxígeno molecular. Algunos trabajos realizados en sistemas no polares y acuosos han mostrado que la variedad anatasa presenta mayor actividad fotocatalítica en ambos sistemas como se observa en la Tabla 6¹⁷.

Tabla 6. Actividad fotocatalítica de TiO₂ en diferentes solventes

TiO ₂	Sustrato	Solvente	Selectividad, %	Actividad fotocatalítica, mol/h
Anatasa (14 m ² /g)	ciclohexano	ciclohexanona	89,7	3,5 × 10 ⁻⁵
	fenol	agua	n.d.	3,1 × 10 ⁻⁵
Rutilo (20 m ² /g)	ciclohexano	ciclohexanona	97,0	1,1 × 10 ⁻⁵
	fenol	agua	n.d.	~0

n.d. no determinado

La fotocatalisis TiO₂/UV produce sobre la superficie del catalizador un salto electrónico desde una banda de valencia a una banda de conducción generando un par formado por un hueco positivo (h⁺) y un electrón. Para que este sistema sea eficiente, el tiempo de vida del par formado debe ser suficiente para iniciar el proceso de oxidación de la molécula orgánica¹⁸⁻²⁰ (Figura 2). Los huecos positivos permiten la formación de los radicales hidróxido a partir de las moléculas de agua, y también la absorción de la molécula orgánica (M) iniciando su oxidación²⁰ (Figura 3).

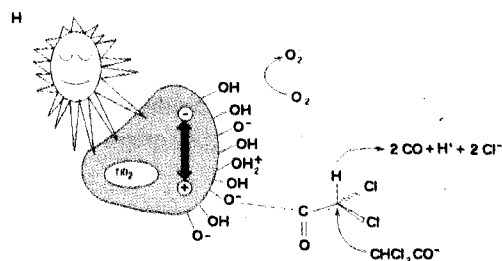


Figura 2. Degradación fotocatalítica de un contaminante orgánico

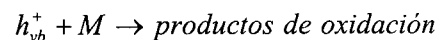
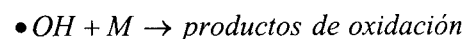
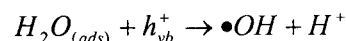
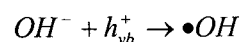
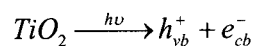


Figura 3. Mecanismo de fotocatalisis

La influencia del peróxido sobre el proceso catalítico es la contribución de una mayor cantidad de radicales hidróxido que facilitan una mayor oxidación de la molécula orgánica. La interacción de la luz ultravioleta y del peróxido con los huecos h⁺ y con los electrones generados por la fotocatalisis son las fuentes de generación de radicales •OH que oxidan a la molécula orgánica²¹⁻²³.

En el presente trabajo se buscó implementar un método de tratamiento de efluentes domésticos que permita degradar las moléculas del agente tensoactivo de los detergentes hasta su mineralización o reducción a compuestos menos contaminantes. Para ello, se evaluó el sistema H₂O₂/TiO₂/UV en el tratamiento de detergentes en efluentes domésticos, la influencia de aniones y cationes en la eficiencia de la degradación y la toxicidad del efluente antes y después del tratamiento

Materiales y métodos

a. Sistema de Tratamiento

Se ha seleccionado el sistema fotocatalítico H₂O₂/TiO₂/UV que emplea un fotoreactor de lecho fluidizado y un reservorio de 1 L de capacidad que recircula mediante una bomba peristáltica a 1L/h. El fotocatalizador se elaboró de acuerdo a Haarstrick et al.²⁴ empleando 210 g de arena de cuarzo como soporte y 180 mg de TiO₂ anatasa como catalizador. Se lavó la arena de cuarzo 3 veces con acetona, se preparó una dispersión de TiO₂ en 200 mL de 2-propanol bajo agitación constante a la cual luego se le agregó la arena de cuarzo hasta distribución uniforme, y se calentó la mezcla a 350°C durante 3 horas¹⁷. La identificación y caracterización del catalizador se hizo por difracción de Rayos X en los laboratorios de INGEMMET* en Lima.

* INGEMMET: Instituto Geológico Minero y Metalúrgico de Perú.

El reactor de lecho fluidizado se construyó en vidrio borosilicato en el Taller de Vidrio de la PUCP tomando como diseño básico el propuesto en la literatura²⁴ que consta de 3 compartimentos de 30 cm de longitud, 6 cm de diámetro y se colocó en su interior 4 lámparas UV de 8 W cada una y l 254 nm. El compartimento intermedio sirvió como refrigerante del sistema debido a las reacciones de degradación y la radiación de las lámparas. En el compartimento externo de 0,5 cm de espesor se colocó el fotocatalizador. El ingreso del efluente se realiza por la parte inferior, impulsado por la bomba peristáltica provocando turbulencia al pasar por el fotocatalizador favoreciendo el ingreso de la luz UV de las lámparas. El sistema de circulación es un reservorio de 500 mL donde la solución se airea y se recirculó a 1 L/h.

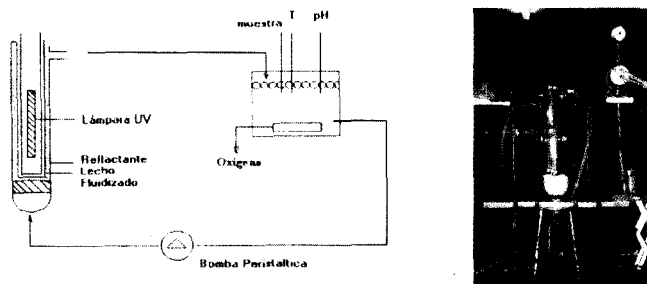


Figura 4. Reactor de lecho fluidizado y sistema de tratamiento en función

b. Preparación de soluciones y muestras

El agente tensoactivo se preparó¹¹ en concentración de 17 mg/L de C₁₂ LAS en 500 mL de solución. A 500 mL de la solución del tensoactivo se le agregó 6 mg de H₂O₂ (30% v/v). A 500 mL de la segunda solución se le agrega 1 mL de soluciones acuosas 1M de Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻ y Fe³⁺.

Las muestras ambientales se tomaron en el año 2003 a la altura del km 17,5 de la Carretera Central donde desembocan los efluentes municipales domésticos de Chosica, Chaclacayo y Huaycán a la salida de la PTAR⁵ de Carapongo para recibir tratamiento, luego de lo cual ingresan al río Rímac.

Las muestras comerciales se realizaron en efluentes de lavanderías domésticas e industriales usando Magia Blanca® y Blanca Nieve®.

⁵ PTAR: Planta de Tratamiento de Aguas Residuales.

c. Pruebas de degradación

Se tomó alícuotas de cada solución de muestra al inicio, al fin y cada 4 horas para evaluar la degradación según los parámetros pH, DQO, CO₂ y SO₄²⁻. La DQO se analizó según el método²⁵ de reflujo abierto SM 5220B. Las mediciones de CO₂ se realizaron según el método²⁵ SM 4500-CO₂ C y SO₄²⁻ se analizó por HPLC con intercambio iónico según²⁶ EPA Method 300.0. El progreso de la degradación se evaluó por la disminución en la absorbancia del par iónico de metileno – agente tensoactivo extraído con CHCl₃ a 652 nm siguiendo el método²⁵ SM 5540C. Los subproductos de la degradación se estudiaron por HPLC por intercambio iónico y el anión acetato fue empleado como estándar interno según²⁶ EPA Method 300.0.

d. Bioensayos de toxicidad

Se emplearon los tests de toxicidad aguda para determinar el LC₅₀ con juveniles de *Daphnia magna* seleccionados por malla de 3 mm en el Laboratorio de Ecotoxicología de la Universidad Nacional Agraria La Molina. Se expusieron los organismos a diluciones porcentuales de 6,25, 12,5, 25, 50 y 100 % durante 24 h según ASTM E 1193-87²⁷. El análisis estadístico de las respuestas y el valor de LC₅₀ se realizó con el programa libre PROBIT²⁸.

Resultados

Los resultados obtenidos han sido resumidos en las Tablas 7 al 11 y en la Figura 5 se muestra un ejemplo de la evolución en la degradación del tensoactivo estudiada por espectroscopía UV-VIS.

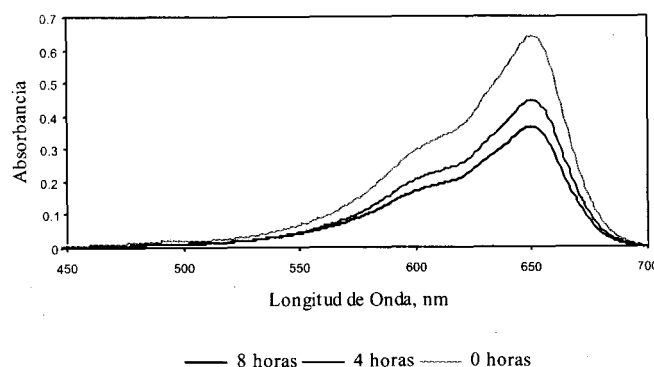


Figura 5. Espectro UV-VIS de la degradación de una muestra real en el reactor fotocatalítico

Tabla 7. Degradación de LAS según sistema empleado y presencia de aniones

Sistema	% degradación AM - C ₁₂ LAS		pH	
	4 h	8 h	Inicio	Fin
TiO ₂ /UV	14	37	5,4	5,0
H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV	46	82	5,2	4,5
H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV + SO ₄ ²⁻	10	25	4,8	4,3
H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV + Cl ⁻	14	35	5,3	4,5
H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV + NO ₃ ⁻	20	51	5,1	4,4
H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV + CO ₃ ²⁻	23	46	4,9	4,6
H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV + Fe ³⁺	40	60	4,4	3,7
H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV + Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻ + CO ₃ ²⁻ + NO ₃ ⁻ + Fe ³⁺	48	54	5,3	4,7
H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV + detergente doméstico	31	43	5,8	5,2
H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV + detergente industrial	12	46	5,4	4,9

AM: azul de metileno

Tabla 8. Variación de DQO y pH para molécula modelo y efluentes

Sistema	Disminución DQO (%)	Disminución pH
C ₁₂ LAS en TiO ₂ /UV	n.d.	0,4
C ₁₂ LAS en H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV	76,7	0,6
Detergente doméstico en H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV	58,8	0,6
Detergente industrial en H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV	53,2	0,5

n.d. no determinado

Tabla 9. Incremento del contenido de dióxido de carbono disuelto durante la degradación de C₁₂ LAS

t (h)	CO _{2,w} mg/L
0	10
2	22
4	30
6	34
8	38

Tabla 10. Concentraciones de aniones por cromatografía iónica

Soluciones	Concentración, mg/L		
	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Estándares F ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	0,4782	0,4562	3,4082
Blanco sin tratamiento	0,0106	0,0000	0,2396
Blanco con tratamiento	0,0092	0,0319	4,0019
Muestra sin tratamiento	0,0116	0,0000	0,5209
Muestra con tratamiento	0,0261	0,0351	5,4916

Tabla 11. Toxicidad de las soluciones de LAS usando *Daphnia magna*

Concentración (% v/v)	Proporción observada de LAS	
	estándar	tratado
6,25	0,3333	0,1667
12,50	0,8333	0,5000
25,00	1,0000	0,8333
50,00	1,0000	1,0000
100,00	1,0000	1,0000
LC/EC ₅₀ 24 h	7,725	12,2750

Discusión

Las espumas observadas en algunas partes del canal de salida de la PTAR de Carapongo son una prueba cualitativa de la presencia de detergentes. Esto fue cuantificado posteriormente y se determinó que la concentración de LAS en el efluente fue de 0,6 mg/L. Debe considerarse asimismo que el desahorro es de 520 L/s lo que da una entrega al río Rímac de aproximadamente 1,1 kg/h de LAS. La concentración de LAS en este efluente está ligeramente por encima del mínimo encontrado en el río Mississippi⁸ pero es casi la mitad de la concentración presente en agua en la Bahía de Cádiz¹⁰ o del mínimo en Laguna Bay¹¹. Es necesario conocer con certeza la población directamente relacionada con el efluente evaluado para hacer comparaciones per capita entre los cuatro ambientes. Sin embargo, el LMP para sustancias activas del azul de metileno en las Clases de Aguas I, II y IV de la normativa peruana²⁹ es 0,5 mg/L, menor que la concentración hallada en este estudio. Es importante resaltar esto dado que, en la región de estudio, muchas veces el agua es retirada directamente sin tratamiento por los pobladores de las zonas cercanas. Para aguas Clase III, el LMP es 1,0 mg/L y la concentración hallada está por debajo para la fecha de realización de este trabajo.

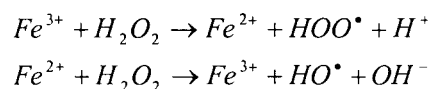
La elaboración del catalizador mediante la impregnación del TiO₂ anatasa sobre la arena de cuarzo a temperaturas de 400°C produce la transformación a rutilo. Por esta razón, se trabajó a 350°C por 3 horas y se obtuvo un catalizador que contiene TiO₂ variedades anatasa y rutilo en proporciones 6/7. Mediante la comparación de los ángulos de difracción de las sustancias puras con los del catalizador fue posible comprobar que las dos variedades están presentes en la arena de cuarzo. Dado que anatasa es más activa en la fotocatalisis (Retzsova et al., 1999; Park et al., 2000), es necesario tener en cuenta las transformaciones térmicas que afectan esta cualidad.

Las pruebas de degradación en el sistema fotocatalítico de lecho fluidizado sometieron la solución al contacto con el catalizador y la luz UV por 90 minutos. Al emplear el sistema TiO₂/UV se obtuvo una degradación de 37% que no es muy eficiente y requiere tiempos de exposición mayores para generar más radicales hidroxilo que permitan oxidar a las moléculas de LAS. El peróxido aporta una mayor concentración de estos radicales ayudando en el proceso degradativo de las moléculas de LAS. Esto se comprobó tras agregar 6 mg de H₂O₂, obteniéndose un porcentaje de degradación que llegó hasta 82%.

Los aniones y cationes desfavorecen el proceso degradativo de las moléculas de LAS. Esto es debido principalmente a que los aniones compiten con la molécula orgánica por los huecos positivos (h^+) que se forman en la superficie del catalizador, impidiendo la oxidación de la molécula orgánica contaminante. En el caso de los aniones sulfato y cloruro, la eficiencia de la degradación (25 y 35% respectivamente) fue menor en comparación con los experimentos donde se trabajó en presencia de carbonato y nitrato (46,4 y 51% respectivamente) debido al mayor volumen y porque ocupan más sitios activos del fotocatalizador.

En el caso de Fe^{3+} se observó que la disminución en el proceso degradativo es menor que en el caso de los aniones. Esto se debe a que los iones cloruro de esta sal compiten con la molécula por los huecos positivos. Por otro lado, el hierro actúa en la descomposición del peróxido en una reacción del tipo Fenton lo que favorece la formación extra de radicales hidroxilo que mejoran la degradación:

Se observó que la acción combinada de los cationes y aniones provoca una disminución en el porcentaje de degradación intermedia entre los aniones y el catión Fe^{3+} .



El tratamiento de las muestras ambientales obtenidas de efluentes de lavanderías, detergente doméstico (Magia Blanca®) y detergente industrial (Blanca Nieve®), condujo a un comportamiento similar al del agente tensoactivo modelo en las condiciones planteadas de $H_2O_2/TiO_2/UV$, alcanzando un porcentaje de degradación del 43 y 46% respectivamente. Estos valores son menores al obtenido por la solución de tensoactivo puro ya que en el efluente están presentes otras moléculas orgánicas como las grasas que también se degradan y compiten con las moléculas de LAS.

La variación del pH permitió observar cómo se va incrementando la acidez de la solución debido a la formación de ácidos como el carbónico, sulfúrico, toluensulfónicos de cadena más corta como subproductos del proceso de degradación y mineralización del agente tensoactivo modelo. La disminución del pH se relaciona con el avance de la degradación de las moléculas de LAS.

Al someter la muestra de la solución del agente tensoactivo del detergente al proceso de degradación se observó al final

una disminución del 76,7% en el DQO. En las muestras reales también se presentaron comportamientos similares pero con menor disminución del DQO (58,5% para el efluente doméstico y 53,2% para detergente industrial). Las grasas y otros componentes orgánicos propios de la suciedad de los materiales lavados también están siendo degradados.

Para evaluar si la degradación del agente tensoactivo se lleva a cabo, se midió la variación del contenido de CO_2 disuelto en la muestra. El ingreso de CO_2 atmosférico se evitó no aireando la solución. Los resultados obtenidos muestran que parte de la molécula se degradó y formó efectivamente CO_2 . Esto es posible debido a que la molécula posee carbonos primarios y secundarios en la cadena lo que facilita la degradación.

La determinación del contenido de sulfatos realizado por cromatografía líquida de intercambio aniónico, utilizando estándar externo, mostró que el nivel de sulfatos en la solución después del tratamiento se incrementó en 32,5% lo que hace suponer que parte de la molécula se ha degradado. Sin embargo, este valor bajo sugiere que la molécula todavía no ha sufrido un proceso de mineralización total.

La presencia de aniones acetato se confirmó con la cromatografía de intercambio iónico empleando un estándar interno de este anión. Esto concuerda con el mecanismo de degradación de la cadena carbonada del tensoactivo iniciada por el carbono primario.

Al evaluar la toxicidad de la solución del agente tensoactivo (17 mg/L) sobre *Daphnia magna* como organismo de prueba, se obtuvo LC_{50} igual a 7,7%. Después del tratamiento por 8 horas bajo las condiciones mencionadas, la LC_{50} para este nuevo efluente es de 12,3% indicando menor toxicidad. Se consideró la solución como efluente modelo debido a que durante el tratamiento se forman y adicionan sustancias nuevas, convirtiéndose en una mezcla compleja. Por ello, el análisis estadístico se realiza con PROBIT que es el programa adecuado para efluentes.

Conclusiones

La disminución de la absorbancia del par iónico formado entre la molécula de LAS con el azul de metileno, la disminución del DQO, el aumento de la concentración de los iones sulfato y el aumento del contenido de CO_2 disuelto,

demuestran que la concentración de las moléculas de LAS en las muestras preparadas y de detergentes comerciales disminuyen por la degradación.

La degradación de las moléculas de LAS en las muestras preparadas logra alcanzar sólo 37% con el sistema TiO_2/UV evaluado por la variación del color del par iónico LAS – azul de metileno. La adición de H_2O_2 a la solución mejora notablemente el porcentaje de degradación, alcanzando un 82%. Esto es debido al incremento de radicales hidroxilo en la solución.

El contenido de aniones en la solución del tensoactivo afecta negativamente en la eficiencia de la degradación debido a la competencia con los radicales hidroxilo por los sitios activos del catalizador. Por el contrario, la influencia de Fe^{3+} favorece la formación de radicales hidroxilo. En combinación, estos iones reducen la eficiencia del proceso degradativo alcanzando solo una eficiencia de 54%.

Las muestras de efluente doméstico y de tipo industrial presentaron menores valores de degradación. Estos valores menores se deben a que las muestras reales contienen moléculas de LAS, grasas provenientes del lavado y otros componentes orgánicos que compiten por los sitios activos en el catalizador y por los radicales hidroxilo formados.

La disminución del valor del DQO, el incremento del CO_2 y el incremento de los iones sulfatos demuestran que la

mineralización de la molécula de LAS se está realizando.

El método fotocatalítico ensayado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ presenta buenos resultados de degradación bajo las condiciones propuestas (solución de 17 mg/L de LAS, exposición de 8 horas con 4 lámparas de 8 W cada una, 6 mg de H_2O_2 , en un reactor de lecho fluidizado con 180 mg de catalizador TiO_2 anatasa, impregnado sobre arena de cuarzo, recirculando a una velocidad de 1.0L/h), para una mayor degradación de muestras con mayor concentración de contaminantes el tiempo de exposición y la intensidad de las lámparas UV deben ser mayores.

El tratamiento permite una disminución de la toxicidad del efluente, lo cual se comprueba con el bioensayo usando *Daphnia magna* mostrando que es una buena técnica para mejorar las condiciones en la vida acuática y el medio ambiente.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Dirección Académica de Investigación de la PUCP por el apoyo financiero para la realización del presente trabajo. Asimismo, agradecen al Instituto de Corrosión y Protección por los análisis de cromatografía iónica y al Departamento de Química de la Universidad Nacional Agraria La Molina por los bioensayos.

Referencias

1. Banco Interamericano de Desarrollo, *Recursos Mundiales 2002 La guía global del planeta*, Editorial Ecospaña: Madrid, 2002, pp 105-121.
2. Decreto Legislativo N° 613. *Código del Medio Ambiente y los Recursos Naturales*, Lima, Perú. 1990, Capítulo I, Artículo 1°, Inciso 5°.
3. Tolls, J.; Haller, M.; Sienen, W.; Sijm, D.T. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 304-310.
4. Kruger, C.; Radakovic, K.; Sawyer, T.; Barber, L.; Smith, R.; Field, J. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 3954-3961.
5. Tolls, J.; Haller, M.; de Graaf, I.; Thijssen, M.; Sijm, D. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 3426-3431.
6. Field, J.; Miller, D.; Field, T.; Hawthorne, S.; Giger, W. *Anal. Chem.* **1992**, 64, 3161-3167.
7. Instituto Nacional de Estadística e Informática. *Compendio Estadístico 2000*. INEI: Lima, pp 61, 82, 297-298.
8. Tabor, C.F.; Barber, H.B. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 161-171.
9. World Health Organization. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 169 *Linear Alkylbenzene Sulfonates and Related Compounds*. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc169.htm>, junio 2005
10. Gonzalo-Mazo Forja, J.M. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 1636-1641.
11. Kruger, C.; Field, J. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 3363-3366.
12. Kimerle, R. *Tenside, Surfactants, Deterg.* **1989**, 26, 169-176.
13. Eichhorn, P.; Flavier, M.; Paje, M.; Knepper, T. *Sci. Total Environ.* **2001**, 269, 75-85.
14. Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 4934-4938.
15. Reztsova, T.; Chang, C.; Koresh, J.; Idriss, H. *J. Catalysis* **1999**, 185, 223-235.
16. Park, N.; Van de Lagemaat, J.; Frank, A. *J. Phys. Chem B* **2000**, 104, 8989-8994.
17. Sclafani, A.; Herrmann, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13655-13661.

18. Fujishima, A.; Rao, T.; Tryc, D. *J. Photochem Photobiol* **2000**, 1, 1-21.
19. Blesa, M. (Editor) *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Red CYTED VIII-G Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. Comisión Nacional de Energía Atómica de Argentina: La Plata. 2001. Cap. 4, pp 79-101.
20. Lindner, M.; Bahenemen, D.; Hirthe, B.; Griebler, W.. *ASME J. Solar Energy Eng.* **1995**, 19-24.
21. Ince, S.; Bolton, J. *J. Adv. Oxidation Technol.* **1997**, 2, 442-448.
22. Bolton, J.; Valladares, J.; Zanin, J. *J. Adv. Oxidation Technol.* **1998**, 3, 174-181.
23. Liao, C.; Gurol, M. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 3007-3014.
24. Haarstrick, A.; Kut, O.; Heinzle, E. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 817-824.
25. Greenberg, A.; Clesceri, L.; Eaton, A. *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*. 18th. Ed. 1998
26. U.S. Environmental Protection Agency. National Exposure Research Laboratory. Office of Research and Development. *Method 300.0 Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography*. Rev. 2.2. Cincinnati, Ohio. 1993
27. Norma ASTM E1193-87. *Standard Guide for Conducting Daphnia magna Life-Cycle Toxicity Tests*. 1988
28. U.S. Environmental Protection Agency. National Center for Environmental Assessment. <http://cfpub1.epa.gov/ncea/cfm/bnchmrk/versions.cfm?ActType=default>, julio 2005.
29. Decreto Ley N°17752. Ley General de Aguas. Lima, Perú. 24 junio 1969.