

Diseño Óptimo de Sistemas de Tratamiento Sono-Fenton para la Degradación de Paracetamol en Efluentes Hospitalarios

Tesis que para obtener el grado de
Maestra en Ingeniería de Procesos

Presenta:

Mónica Guadalupe Hidalgo Muñoz

Bajo la asesoría de:

Dr. Juan Manuel Zamora Mata

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica UAM-Iztapalapa

Dr. Jorge Ramírez Muñoz

Departamento de Energía UAM-Azcapotzalco

Ciudad de México, Diciembre de 2016.

**Diseño Óptimo de Sistemas de Tratamiento Sono-Fenton
para la Degradación de Paracetamol en Efluentes
Hospitalarios**

Mónica Guadalupe Hidalgo Muñoz

Tesis de Maestría en Ingeniería de Procesos
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

A mi madre, mi mejor amiga y consejera.

*“It is not knowledge, but the act of learning,
not possession but the act of getting there,
which grants the greatest enjoyment.”*

— Johann Carl Friedrich Gauss

Resumen

El desarrollo de los procesos de oxidación avanzada ha permitido el perfeccionamiento de técnicas capaces de alcanzar altos grados de degradación de paracetamol en tiempos de tratamiento razonablemente cortos. Sin embargo, aún se carece de estudios enfocados hacia la implementación de estos procesos en sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de una metodología sistemática para el diseño óptimo de sistemas de tratamiento que incorporan la tecnología de oxidación sono-Fenton para la degradación de paracetamol en efluentes hospitalarios. Para ello, a partir de resultados experimentales reportados en la literatura se obtuvo un modelo cinético de naturaleza empírica. Dicho modelo cinético describe con suficiente precisión el decaimiento de la concentración de paracetamol en función de las concentraciones de hierro II y peróxido de hidrógeno. El modelo cinético empírico se incorporó en un modelo de programación no lineal (PNL) para el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol. El modelo de PNL incluye expresiones para la estimación de costos asociados al proceso sono-Fenton, que permiten minimizar el costo total anual del sistema de tratamiento. En este trabajo se propone además, una metodología de solución del modelo de PNL que permite explorar el espacio de solución en búsqueda de múltiples soluciones óptimas locales, y resuelve la componente discreta del problema de diseño, evitando así recurrir a modelos y técnicas de solución basada en programación no lineal entera-mixta (PNL-EM).

La metodología desarrollada para el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol se aplicó a un caso de estudio que considera flujos y concentraciones de paracetamol típicos reportados en la literatura para instalaciones hospitalarias de capacidad media con aproximadamente 500 camas. Los resultados muestran que para el caso de estudio abordado, el costo total anual del sistema de tratamiento se ve fuertemente dominado por los costos de capital, y no por el flujo de efluente tratado, como usualmente se asume en la literatura. De hecho, el sistema de tratamiento que opera con tratamiento mínimo de efluente resultó ser el más costoso de los diseños desarrollados en este trabajo. Los resultados también muestran que la concentración de paracetamol máxima pre-establecida en la descarga del sistema de tratamiento tiene un efecto importante sobre el costo total anual del diseño óptimo del sistema, mismo que es del orden de 736,321 USD año⁻¹ para una concentración máxima permitida en la descarga del sistema de 100 µg L⁻¹. Con la metodología de solución propuesta no se detectaron múltiples soluciones óptimas locales para el modelo de PNL aplicado al caso de estudio abordado.

La importancia del desarrollo de una metodología para el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol, radica en la potencial aplicación de una legislación ambiental que regule las descargas de fármaco hacia el medio ambiente. El trabajo realizado también proporciona una estimación del costo total anual que representaría la implementación de un sistema de tratamiento especializado para las corrientes efluentes generadas en una instalación hospitalaria.

Abstract

The development of advanced oxidation processes has allowed the improvement of techniques capable of achieving high degrees of paracetamol degradation in reasonably short treatment times. However, there is still a lack of studies focused on implementation of these processes in hospital effluents treatment systems.

The objective of this work is the development of a systematic methodology for the optimal design of treatment systems which incorporate the sono-Fenton oxidation technology for paracetamol degradation in hospital effluents. To do this, an empirical kinetic model was obtained based on experimental results reported in the literature. This kinetic model describes the decay of paracetamol concentration as a function of iron II and hydrogen peroxide concentrations with adequate precision. The empirical kinetic model was incorporated into a nonlinear programming (NLP) model for the design of hospital effluents treatment systems contaminated with paracetamol. The NLP model includes expressions for the estimation of costs associated to the sono-Fenton process, which allow the minimization of the total annual cost of the treatment system. This work also proposes a methodology for the solution of the NLP model which allows exploring the solution space in search of multiple local optimal solutions, and solves the discrete component of the design problem, avoiding in this manner the use of models and solution techniques based on mixed-integer nonlinear programming (MINLP).

The methodology developed for the design of hospital effluents treatment systems contaminated with paracetamol was applied to a case study that includes typical flows and concentrations of paracetamol reported in literature for hospital facilities of medium capacity with approximately 500 beds. The results for the case study addressed show that the total annual cost of the treatment system is strongly dominated by capital costs, and not by the effluent treatment flowrate, as it is usually assumed in the literature. In fact, the treatment system which operates with minimum treatment flowrate was the most expensive system among the designs developed in this work. The results also show that the pre-established maximum concentration of paracetamol at the treatment system discharge has a significant effect over the total annual cost of the optimum design, which is of the order of 736,321 USD year⁻¹, for a maximum concentration allowed at the discharge point of 100 µg L⁻¹. The solution methodology proposed does not detect multiple local optimum solution for the NLP model applied to the addressed case study.

The importance of developing a methodology for the design of hospital effluents treatment systems contaminated with paracetamol relies on the potential application of an environmental legislation that regulates the drug discharges to the environment. This work also provides an estimation of the total annual cost of implementing a specialized treatment system for effluent streams generated in a hospital facility.

Agradecimientos

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a mis mentores, al Dr. Juan Manuel Zamora Mata por compartir conmigo sus conocimientos y su valioso tiempo, por las excelentes discusiones y críticas, y sobre todo, por la infinita dedicación y paciencia en la dirección de esta tesis; al Dr. Jorge Ramírez Muñoz por la confianza que depositó en mí para la realización de este proyecto, por la orientación y sus invaluable consejos.

Al Dr. Miguel Ángel Gutiérrez Limón y al Dr. Rogelio Hernández Suárez por aportar sus valiosas observaciones a este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de maestría.

A la Universidad Autónoma Metropolitana por el espacio y los apoyos concedidos durante esta etapa de mi formación.

Al laboratorio de Síntesis Optimización y Simulación de Procesos (SOS, UAM-I) por las prestaciones otorgadas para el desarrollo de este proyecto.

Contenido

Resumen	i
Abstract	ii
Agradecimientos	iii
Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	viii
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Uso y contaminación del agua	1
1.2 Contaminantes de preocupación emergente	2
1.2.1 Presencia de fármacos en cuerpos de agua.....	2
1.2.2 Presencia y transformación del paracetamol.....	3
1.3 Procesos de oxidación avanzada	4
1.4 Degradación de paracetamol mediante oxidación avanzada.....	6
1.5 Estrategias de tratamiento para la degradación de paracetamol.....	8
1.5.1 Enfoque heurístico para el diseño de sistemas de tratamiento	8
1.5.2 Enfoque de modelado matemático para el diseño de sistemas.....	9
1.6 Hipótesis de trabajo.....	10
1.7 Objetivos del proyecto	11
1.8 Organización de este trabajo	12
Capítulo 2 Modelo Cinético Empírico para la Degradación de Paracetamol mediante Oxidación Sono-Fenton	13
2.1 Introducción	13
2.2 Planteamiento del problema	15
2.3 Definición del error cuadrático total, ETC.....	16
2.4 Datos experimentales de la degradación de paracetamol con oxidación sono-Fenton.....	17
2.5 Modelo cinético empírico I	18
2.6 Modelo cinético empírico II para la degradación de paracetamol	22

Contenido

2.7	Discusión de los modelos empíricos explorados.....	26
2.8	Conclusiones	28
Capítulo 3	Estimación de Costos de Capital y Operación del Proceso de Oxidación Sono-Fenton	30
3.1	Introducción	30
3.2	Costos de capital.....	31
3.2.1	Costo de las unidades generadoras de ultrasonido	31
3.2.2	Costo del reactor	33
3.3	Costos de operación	34
3.3.1	Costos laborales	35
3.3.2	Costo de análisis en el laboratorio	36
3.3.3	Costos por mantenimiento y reemplazo de piezas	36
3.3.4	Costo de energía eléctrica	37
3.3.5	Costo del reactivo Fenton.....	37
3.4	Costo total anual del sistema de oxidación sono-Fenton	39
3.5	Conclusiones	40
Capítulo 4	Modelo de PNL para el Diseño de Sistemas de Tratamiento de Efluentes Contaminados con Paracetamol	41
4.1	Introducción	41
4.2	Planteamiento del problema de diseño óptimo de sistemas de tratamiento para la degradación de paracetamol	42
4.3	Superestructura del sistema de tratamiento.....	43
4.4	Modelo P para el diseño óptimo de sistemas de tratamiento de efluentes	44
4.5	Modelo $P(f)$ para el diseño de sistemas de tratamiento total de efluentes.	52
4.6	Modelo P1 para el diseño de sistemas con flujo mínimo a tratamiento	53
4.7	Enfoque de solución del Modelo P	53
4.8	Conclusiones	55
Capítulo 5	Resultados y Discusión	56
5.1	Introducción	56
5.2	Caso de estudio.....	57

5.3	Sistemas preliminares de referencia con tratamiento total de efluentes....	59
5.3.1	Diseño heurístico I	59
5.3.2	Diseño II desarrollado con el Modelo $P(f=S)$	62
5.4	Sistema preliminar de referencia con flujo mínimo a tratamiento	66
5.5	Sistema óptimo de tratamiento de efluentes.....	69
5.6	Comparación de los diseños desarrollados.....	73
5.7	Análisis paramétrico del flujo efluente tratado	76
5.7.1	Efecto sobre los costos anuales del sistema	76
5.7.2	Efecto sobre la topología del sistema.....	77
5.8	Análisis paramétrico de la concentración límite ambiental de paracetamol	79
5.8.1	Efecto sobre los costos anuales del sistema	79
5.8.2	Efecto sobre la topología del sistema.....	80
5.9	Conclusiones	82
Capítulo 6	Conclusiones	84
6.1	Introducción	84
6.2	Contribuciones del proyecto.....	85
6.3	Conclusiones particulares.....	86
6.4	Conclusiones generales	87
6.5	Trabajo futuro.....	88
	Referencias Bibliográficas	89
	Apéndice A Análisis Dimensional de las Expresiones de Costos	96
	Apéndice B Relaciones entre Variables del Sistema de Tratamiento con Oxidación Sono-Fenton	107

Lista de Figuras

Figura 2.1. Representación gráfica de $k(C_B, C_C)$ generada a partir del Modelo I.	20
Figura 2.2. Simulación de la degradación de paracetamol a partir del Modelo I, ECT = 142.168.	21
Figura 2.3. Representación gráfica de $k(C_B, C_C)$ generada a partir del Modelo II.	24
Figura 2.4. Simulación de la degradación de paracetamol a partir del Modelo II, ECT = 112.574.	25
Figura 4.1. Superestructura del sistema de tratamiento con una unidad de tratamiento y una corriente de recicló (Hernández-Suárez y col., 2008).	44
Figura 4.2. Metodología de solución del Modelo P	54
Figura 5.1. Diseño I: sistema factible con tratamiento total, CTA = 1,118,847.09 USD año ⁻¹	60
Figura 5.2. Diseño II: sistema con tratamiento total de menor CTA, CTA = 772,307.93 USD año ⁻¹	63
Figura 5.3. Diseño III: sistema de tratamiento con flujo mínimo, CTA = 10,473,743.16 USD año ⁻¹	67
Figura 5.4. Diseño IV: Sistema óptimo de tratamiento, CTA = 736,320.57 USD año ⁻¹	70
Figura 5.5. Efecto de t sobre los costos del sistema.	77
Figura 5.6. Topología del sistema de tratamiento, a) $t \in [120, 145]$ L min ⁻¹ , b) $t \in [150, 190]$ L min ⁻¹ , c) $t \in [200, 220]$ L min ⁻¹ , d) $t \in [230, 250]$ L min ⁻¹ , e) $t \in [260, 312.1]$ L min ⁻¹ .78	
Figura 5.7. Análisis paramétrico de $c_{e,A}^U$ sobre los costos del sistema de tratamiento.....	80
Figura 5.8. Topología del sistema para $c_{e,A}^U$ dada, a) $c_{e,A}^U = 100$ y $95 \mu\text{g L}^{-1}$, b) $c_{e,A}^U = 90$ a $70 \mu\text{g L}^{-1}$, c) $c_{e,A}^U = 65$ y $60 \mu\text{g L}^{-1}$, d) $c_{e,A}^U = 55$ y $45 \mu\text{g L}^{-1}$, e) $c_{e,A}^U = 50,35$ y $25 \mu\text{g L}^{-1}$, f) $c_{e,A}^U = 40,30,20,15$ y $10 \mu\text{g L}^{-1}$	81

Lista de Tablas

Tabla 1.1. Clasificación de contaminantes de acuerdo a la Ley de Agua Limpia (CWA, 2002).	1
Tabla 1.2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada	5
Tabla 2.1. Tabla representativa para obtener el error cuadrático total ECT.....	16
Tabla 2.2. Degradación de paracetamol con ultrasonido a diferentes concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 (Tabla modificada de Cruz y col., 2015).	17
Tabla 2.3. Error cuadrático total y estimaciones de $k(C_B, C_C)$ con el Modelo I, para las condiciones experimentales reportadas por Cruz y col. (2015).	20
Tabla 2.4. Error cuadrático total y estimaciones de $k(C_B, C_C)$ con el Modelo II para las condiciones experimentales reportadas por Cruz y col. (2015).	24
Tabla 2.5. Comparación de los errores cuadráticos de los Modelos I y II.	27
Tabla 2.6. Valores de la función de velocidad de oxidación de paracetamol, según el modelo empleado en las regresiones.....	28
Tabla 3.1. Costos de capital relativo a las unidades de ultrasonido ^a	31
Tabla 3.2. Constantes para estimación del costo de adquisición del reactor (Towler y Sinnott, 2013).	33
Tabla 3.3. Factores típicos para la estimación de costos de capital (Towler y Sinnott, 2013).	34
Tabla 5.1. Datos de las corrientes efluentes del caso de estudio.	57
Tabla 5.2. Parámetros para el cálculo de costos del proceso de oxidación sono-Fenton (Melin, 2000; Mahamuni y Adewuyi, 2010; Towler y Sinnott, 2013).	58
Tabla 5.3. Parámetros para el cálculo de costos del proceso de oxidación sono-Fenton (Melin, 2000; Mahamuni y Adewuyi, 2010; Towler y Sinnott, 2013) (continuación).....	59
Tabla 5.4. Resultados del Diseño I del sistema con tratamiento total de la Figura 5.1.	61
Tabla 5.5. Resultados del Diseño II del sistema con tratamiento total de la Figura 5.2.	63
Tabla 5.6. Resultados del Diseño III del sistema con flujo mínimo a tratamiento de la Figura 5.3.....	68
Tabla 5.7. Resultados del Diseño IV del sistema óptimo de tratamiento de la Figura 5.4...	71
Tabla 5.8. Tabla comparativa de los Diseños I a IV.....	74
Tabla 5.9. Tabla comparativa de costos de operación de sistema con $\alpha = 0$ y $\alpha \neq 0$	77

Capítulo 1

Introducción

1.1 Uso y contaminación del agua

El constante desarrollo y crecimiento de la población a nivel mundial ha generado un incremento de las actividades industriales, agrícolas y domésticas, que a su vez, involucran un aumento en la demanda y consumo de agua. Esta situación genera que cada día se liberen cientos de compuestos naturales y sintéticos hacia el medio ambiente. Dependiendo de las características físicas y químicas de dichos compuestos, éstos pueden alcanzar los cuerpos de aguas superficiales y subterráneas, provocando así un deterioro continuo en la calidad del agua disponible para uso y consumo humano.

Dependiendo del ámbito en que el hombre se desarrolla, se generan diferentes tipos de contaminantes. Por ejemplo, las actividades industriales y mineras usualmente producen sustancias tóxicas, mientras que las actividades agrícolas originan una sobrecarga de nutrientes en las aguas superficiales y subterráneas, además de una salinización del suelo. Por otro lado, las actividades cotidianas como la higiene personal y el cuidado de la salud, van dejando de ser subestimadas, esto se debe a que muchos de los compuestos que se liberan al realizar estas actividades son persistentes, y además, generan alteraciones sobre los organismos acuáticos.

Con fines regulatorios, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por siglas en inglés), a través de la Ley de Agua Limpia (CWA, 2002) clasifica los contaminantes como convencionales, tóxicos y no convencionales, tal como se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Clasificación de contaminantes de acuerdo a la Ley de Agua Limpia (CWA, 2002).

Categoría	Contaminantes
Convencionales	Demanda bioquímica de oxígeno (BDO), sólidos totales suspendidos (TSS), pH, coliformes fecales, aceites y grasas
Tóxicos	Acroleína, benceno, tolueno, cloroformo, naftaleno, arsénico, entre otros
No convencionales	Contaminantes que no caen dentro de las dos categorías anteriores, por ejemplo: cloro, amoníaco, fósforo, demanda química de oxígeno (DQO)

Por otro lado, gracias al avance en los métodos e instrumentos analíticos de detección, en los últimos años se ha reportado en diversos estudios (por ej. Daughton y Ternes, 1999; Petrović y col., 2003; Deblonde y col., 2011; Petrie y col., 2015; Oliveira y col., 2015; Meador y col., 2016) la presencia de compuestos químicos distintos a los ya clasificados por la Ley de Agua Limpia. Estos compuestos se denominan “*contaminantes emergentes*”, o de manera más precisa, “*contaminantes de preocupación emergente*” (Daughton, 2004).

1.2 Contaminantes de preocupación emergente

Los contaminantes de preocupación emergente incluyen aquellos compuestos cuya presencia e importancia comienza a ser reconocida, y por lo tanto, aún no se encuentran regulados bajo ninguna legislación ambiental. La EPA (2008), sin embargo, ha determinado que este grupo de contaminantes pueden ser candidatos a una futura regulación dependiendo de la (eco) toxicidad que posean, la frecuencia, y la concentración con que se detectan en el medio ambiente.

Contaminantes orgánicos persistentes, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, disruptores endocrinos, y nano-materiales, son algunos ejemplos de contaminantes de preocupación emergente. Aunque las concentraciones en las que estos compuestos se detectan oscilan entre los ng L^{-1} a los $\mu\text{g L}^{-1}$, éstos representan un asunto de vital atención ya que no se dispone de suficiente información acerca de los efectos que pueden generar sobre la salud humana, los ecosistemas acuáticos y la vida silvestre. Un factor adicional que genera preocupación acerca de este tipo de contaminantes, es el hecho de que las plantas convencionales de tratamiento de efluentes no se encuentran diseñadas para removerlos. Es más, las actuales tecnologías y procesos con los que operan estas plantas, no sólo son incapaces de remover estos compuestos, sino que en algunos casos, pueden transformarlos en compuestos no deseados que son más persistentes e incluso tóxicos que el compuesto original (Daughton y Ternes, 1999).

Dentro de los contaminantes de preocupación emergente, los fármacos empleados en la medicina humana y veterinaria, son los que más han llamado la atención debido al difícil control sobre la constante liberación de estos compuestos hacia los cuerpos de agua, y al hecho particular de que son diseñados para producir efectos biológicos específicos a concentraciones relativamente bajas (Arnold y col., 2014).

1.2.1 Presencia de fármacos en cuerpos de agua

La incorrecta eliminación de medicamentos caducos, los residuos producidos por la industria farmacéutica, los desechos generados en instalaciones hospitalarias, y las excreciones de medicamentos no metabolizados por el organismo, son algunas de las vías de acceso que tienen los productos farmacéuticos para llegar a los efluentes de aguas residuales, cuerpos de aguas superficiales y subterráneas, e incluso hacia los reservorios de agua potable (Ternes,

1998; Lishman y col., 2006; Daughton y Ternes, 1999; Kolpin y col., 2002; Stackelberg y col., 2004; Vulliet y col., 2011).

Una vez que se ha suministrado un medicamento, éste es parcialmente metabolizado por el organismo. Aproximadamente entre el 55 y 80% del compuesto es excretado principalmente a través de la orina, ya sea sin alterar su composición o como una mezcla de metabolitos (Ternes y Joss, 2006). Una vez que los fármacos son liberados hacia el medio ambiente, su distribución y destino depende fuertemente de las propiedades físicas y químicas del compuesto activo y de las características del medio receptor. El grado en que un fármaco es transportado de un medio a otro, depende esencialmente del grado de absorción que éste tenga en el suelo, en los sistemas de sedimentación, y en las plantas tratadoras de efluentes (Boxall, 2004).

Las instalaciones hospitalarias han representado una fuente importante de fármacos hacia el medio ambiente, ya que son grandes consumidores de agua y de medicamentos. El consumo típico mínimo de agua para uso doméstico es de 100 L persona⁻¹ día⁻¹, mientras que el consumo en hospitales oscila entre 400 a 1200 L cama⁻¹ día⁻¹ (Perrodin y col., 2013). Los efluentes generados involucran todas aquellas actividades que se realizan dentro de las instalaciones hospitalarias, médicas (cirugías, emergencias y primeros auxilios, laboratorios, radiología, diagnóstico, etc.) y no médicas (sanitarios, cocina, lavandería, etc.) (Carraro y col., 2016). Por otro lado, de acuerdo con un estudio realizado por Verlicchi y col. (2010), las concentraciones de los compuestos presentes en efluentes hospitalarios superan en un promedio de 2 a 150 veces la concentración de esos mismos contaminantes en aguas residuales urbanas.

En algunos países, los efluentes provenientes de complejos hospitalarios son considerados como efluentes domésticos y por ello son descargados directamente a la red municipal sin recibir ningún tratamiento previo, es decir, se mezclan con otro tipo de efluentes y juntos son enviados a las plantas municipales de tratamiento (Kovalova y col., 2012; Carraro y col., 2016). Esto sugiere la necesidad de implementar medidas que eviten la dilución de efluentes hospitalarios con grandes volúmenes de aguas residuales municipales, y por otro lado, existe la oportunidad de proporcionar un tratamiento especializado que degrade de manera efectiva el contenido de aquellos productos farmacéuticos presentes en los efluentes hospitalarios.

1.2.2 Presencia y transformación del paracetamol

Entre los fármacos que se detectan con mayor frecuencia y en concentraciones importantes, se encuentra el acetaminofén o N-acetil-4-aminofenol, comercialmente llamado paracetamol. La presencia de éste fármaco se ha reportado no sólo en efluentes de plantas municipales de tratamiento y en efluentes hospitalarios (por ej. Rivera-Utrilla y col., 2013; Kostich y col., 2014; Oliveira y col., 2015; Daouk y col., 2016), además, ha sido detectado en cuerpos de aguas superficiales y subterráneas (por ej. Lapworth y col., 2012; Petrie y col., 2015).

En las plantas convencionales de tratamiento, es usual emplear el proceso de cloración como método de desinfección debido a su bajo costo. Sin embargo, Bedner y Maccrehan (2006)

han reportado que en esta etapa el paracetamol sufre una transformación a 1-4 benzoquinona y N-acetil-p-benzoquinona, ambos compuestos tóxicos y persistentes. De aquí, surge la necesidad de realizar estudios enfocados a la solución de este problema, desarrollando estrategias y tecnologías capaces de subsanar la deficiencia que presentan los actuales sistemas de tratamiento para degradar el paracetamol presente en las corrientes efluentes hospitalarias. Con este propósito, los llamados procesos de oxidación avanzada se han colocado como la alternativa que mejor resultados ha proporcionado para degradar eficazmente este tipo de compuestos. Sin embargo, el costo asociado al tratamiento de aguas residuales con este tipo de tecnología sigue siendo inviable y requiere de estudios adicionales utilizando nuevos enfoques, como el planteado en el presente trabajo.

1.3 Procesos de oxidación avanzada

Glaze y col. (1987) definieron por primera vez los procesos de oxidación avanzada como aquellos en los que el mecanismo de tratamiento de efluentes, involucra la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) a temperatura ambiente y presión atmosférica. Estos radicales $\bullet\text{OH}$ son una especie altamente reactiva y no selectiva, lo que los hace apropiados para degradar materia orgánica, además de que pueden generarse por varios métodos. Los procesos de oxidación avanzada pueden implementarse solos o combinados, sin embargo, los mayores porcentajes de degradación de paracetamol se logran cuando se combinan dos o más de estos procesos, es decir, ocurre un efecto sinérgico.

La clasificación de los procesos de oxidación avanzada se realiza de acuerdo a la fase reactiva en que éstos se llevan a cabo (homogénea y heterogénea), o bien, por el mecanismo de generación de radicales $\bullet\text{OH}$ (químicos, electro-químicos, sono-químicos y foto-químicos). Una clasificación hecha a partir de la fuente de generación de radicales hidroxilo, es la que presentan Babuponnusami y Muthukumar (2014), misma que se muestra en la Tabla 1.2.

Los procesos basados en la oxidación Fenton, tradicionalmente hace uso de una fuente de hierro II (Fe^{2+}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), sin embargo, existen variantes en las que se emplea Fe^{3+} u otros metales (m) de valencia n+; Bokare y Choi (2014) presentan una revisión de los sistemas alternativos para llevar a cabo la oxidación Fenton reemplazando el uso de hierro por metales como aluminio, manganeso, cobalto y cobre, entre otros.

Por otro lado, el uso de ozono O_3 , es un proceso frecuentemente empleado para degradar diversos contaminantes orgánicos (por ej. Irmak y col., 2005; Hua y col., 2006), sin embargo, por sí sólo es común que presente bajas eficiencias de degradación, por lo que conviene acoplarlo con otros elementos como peróxido de hidrógeno, luz irradiada, hierro, y complejos de cobre (Klavarioti y col., 2009) con la intención de favorecer la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ y con ello la oxidación de la materia orgánica.

La aplicación de energía en forma de luz ultravioleta (UV) o como ondas de ultrasonido (US) sobre el medio en que se realiza el proceso de oxidación, ha resultado otra práctica útil que

intensifica el proceso de degradación de compuestos orgánicos, independientemente de la fase en que éstos se realicen. Como se indica en la Tabla 1.2, también es posible recurrir al uso de catalizadores sólidos como el dióxido de titanio TiO_2 , óxido de zinc ZnO o sulfuro de cadmio CdS para la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en procesos de degradación de contaminantes orgánicos.

Tabla 1.2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (Babuponnusami y Muthukumar, 2014).

Tipo de Proceso	Ejemplo
Homogéneo	Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
- Procesos Fenton	Tipo Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+} / \text{m}^{\text{n+}}$ Sono-Fenton: $\text{US} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ Foto-Fenton: $\text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ Electro-Fenton Sono-Electro-Fenton Foto-Electro-Fenton Sono-Foto-Fenton
- Procesos basados en el uso de O_3	O_3 $\text{O}_3 + \text{UV}$ $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_3 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$
Heterogéneo	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} / \text{m}^{\text{n+}}$ -sólido $\text{TiO}_2 / \text{ZnO} / \text{CdS} + \text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^0 / \text{Fe}$ (nano-hierro cerovalente) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{nano-hierro inmovilizado cerovalente}$

Un aspecto importante a considerar para la implementación de cualquier proceso de oxidación avanzada, es el costo asociado a éste. Habitualmente, los procesos de oxidación avanzada hacen uso de reactivos costosos, por ejemplo, peróxido de hidrógeno y ozono, además, los equipos y aparatos necesarios requieren de altos costos de inversión de capital y de mantenimiento. Por lo tanto, el objetivo de estos procesos no es el de sustituir otros procesos de tratamiento que son más económicos, sino complementarlos.

Realizar el tratamiento de efluentes contaminados con paracetamol mediante algún proceso de oxidación avanzada, tiene como objetivo la mineralización completa del fármaco a CO_2 , agua y compuestos inorgánicos o al menos, su transformación a productos inocuos. Sin embargo, es común que ocurra una descomposición parcial de la materia orgánica dando lugar a compuestos intermedios, mismos que son usualmente degradables mediante procesos biológicos. No obstante, la decisión en el secuenciamiento más conveniente entre estas dos tecnologías de tratamiento, dependerá de las características físicas y químicas, así como del grado de biodegradabilidad, de los productos intermedios que se generen en cada proceso (Oller y col., 2011).

Actualmente se dispone de una vasta cantidad de estudios reportados en la literatura acerca de la degradación de paracetamol mediante procesos de oxidación avanzada. La siguiente sección aborda una breve revisión sobre algunos de los procesos aplicados para la degradación de paracetamol presente en soluciones acuosas.

1.4 Degradación de paracetamol mediante oxidación avanzada

La degradación de paracetamol mediante procesos de oxidación avanzada se ha comenzado a reportar desde hace poco más de una década. Vogna y col. (2002), Adreozzi y col. (2003) y Tan y col. (2014), por ejemplo, han reportado que la oxidación de paracetamol por medio de ozonación permite alcanzar grados de mineralización del 30%, mientras que aplicando radiación de luz UV en presencia de peróxido de hidrógeno H_2O_2 , se logra una mineralización del 40% en un tiempo aproximado de 120 min para ambos procesos.

El uso de catalizadores como el TiO_2 en presencia de luz UV (294nm), es otro proceso que ha sido explorado por Yang y col. (2008), Dalmázio y col. (2008), Moctezuma y col. (2012), Jagannathan y col. (2013) y Tan y col. (2014), entre otros, con el que es posible degradar hasta un 95% del fármaco en los primeros 80 minutos. Sin embargo, es difícil alcanzar altos grados de mineralización del fármaco mediante este proceso fotocatalítico, ya que, para lograr una mineralización del 60% es necesario que transcurran aproximadamente 300 min o más.

La degradación de paracetamol mediante oxidación foto-Fenton, es otro proceso ampliamente estudiado que considera la irradiación de luz UV y una fuente hierro (Fe^{2+} o Fe^{3+}) para generar los radicales hidroxilo. Con esta tecnología, es posible lograr grados de mineralización de 65 a 70% en un tiempo promedio de 120 minutos cuando se emplea una fuente de Fe^{2+} ; de lo contrario, con una fuente de Fe^{3+} , la mineralización del paracetamol se ve desfavorecida (Durán y col., 2011; Trovó y col., 2012; Jagannathan y col., 2013; Cabrera-Reina y col. 2015). Por otro lado, de Luna y col. (2012) investigaron la degradación de paracetamol por medio de los procesos electro-Fenton y foto-electro-Fenton, en ambos casos, reportan una degradación de 98 y 97%, respectivamente. Sin embargo, el carbono orgánico total (COT, medida del grado de mineralización del fármaco), solo se reduce un 19% para el proceso electro-Fenton y un 20% para el proceso foto-electro-Fenton. Los resultados generados por estos autores, muestran que la variable de mayor impacto sobre la degradación de paracetamol, es la concentración inicial de Fe^{2+} , aún sobre la concentración inicial de H_2O_2 y la densidad de corriente en los electrodos.

La degradación de paracetamol mediante oxidación Fenton, ha sido también explorada desde diferentes perspectivas. Una de ellas, la presentan de Luna y col. (2013), donde la degradación se realiza en un reactor de lecho fluidizado. Para este caso, el proceso sigue una cinética de pseudo-segundo orden para concentraciones de Fe^{2+} entre 0.05 mmol L^{-1} y 0.1 mmol L^{-1} (mM), permitiendo alcanzar porcentajes de degradación superiores al 95% con este

sistema. Otra variante de la oxidación Fenton, es la que reportan Velichkova y col. (2013) para la degradación de paracetamol, ellos emplearon tres especies diferentes de nano partículas de óxido de hierro y determinaron que las mejores condiciones para la degradación del fármaco es con un pH de 2.6, una temperatura de 60°C, 6 g L⁻¹ de magnetita y una concentración de H₂O₂ de 28 mM, logrando así, la degradación total de paracetamol después de 5 h y una mineralización del 50% en ese mismo lapso de tiempo.

Le y col. (2016) emplearon cátodos a base de carbón poroso que ellos mismos prepararon a partir de tratamientos térmicos en un sistema electro-Fenton. Con este sistema, es posible degradar 51% del fármaco en 2 h, y reducir el COT un 94% después de 10 h de tratamiento.

Aunque ha sido menos explorada, la aplicación de ultrasonido en medio acuoso también ha arrojado resultados interesantes en cuanto a la degradación de paracetamol. Villaroel y col. (2014) evaluaron las condiciones a las que mejor se lleva a cabo la oxidación sono-química del paracetamol, reportando que la degradación del fármaco se ve favorecida cuando se opera el sistema con valores de pH entre 3 y 5.6, una potencia de 60 W y una frecuencia de 600 kHz en el sonicador.

Recientemente, Cruz y col. (2015) exploraron la degradación de paracetamol mediante oxidación Fenton acoplada con ultrasonido, también llamada, oxidación sono-Fenton. Los autores reportan porcentajes de degradación del fármaco superiores al 95% y grados de mineralización por encima del 60% dentro de los primeros 60 min de tratamiento con un pH de 2.6, una temperatura de 30°C, una frecuencia de 862 kHz, 30.6 W de potencia en el sonicador y una concentración inicial de paracetamol de 100 mg L⁻¹. Estos resultados, además de mejorar los porcentajes de degradación y la reducción del COT, logran el objetivo en un tiempo razonable comparado con otros procesos.

Para la implementación de alguno de los procesos descritos previamente en sistemas de tratamiento de efluentes, es preciso contar con elementos que permitan evaluar las características que tendría el sistema. Por ejemplo, con el propósito de diseño, es necesario contar con un modelo cinético que permita simular y predecir adecuadamente la degradación del fármaco en condiciones que no se investigaron experimentalmente. Esto a su vez, abriría la posibilidad de establecer las condiciones óptimas de operación de la unidad de tratamiento del sistema hipotético de tratamiento de efluentes, involucrando además, factores económicos asociados al costo de los equipos y reactivos empleados durante el proceso de degradación del paracetamol. Con este fin, en este trabajo, se desarrolla un modelo cinético de naturaleza heurística que permite simular con suficiente precisión el decaimiento de la concentración de paracetamol en función de las variables del proceso. Para el desarrollo de dicho modelo, se toman como base los datos experimentales reportados por Cruz y col. (2015) para la oxidación de paracetamol mediante oxidación sono-Fenton. La expresión empírica resultante se ha de incorporar en el desarrollo una metodología para el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol.

1.5 Estrategias de tratamiento para la degradación de paracetamol

Como se mencionó en la Sección 1.3, los procesos de oxidación avanzada suelen ser alternativas costosas de tratamiento, por ello, se deben establecer estrategias que hagan viable la implementación de éste tipo de tecnologías en el diseño de sistemas de tratamiento destinados para la degradación de paracetamol. Remover este fármaco cerca del punto donde se genera y evitar su dilución en grandes cantidades de agua, representa una primera opción para prevenir costos excesivos de tratamiento, además de favorecer el proceso de oxidación del fármaco. Optar por el diseño de un sistema que proporcione un tratamiento selectivo a las corrientes efluentes que ingresan a éste, representa una reducción del flujo que se envía a tratamiento, lo que a su vez, puede impactar de forma positiva reduciendo el costo total del sistema de tratamiento para la degradación de paracetamol.

Actualmente se dispone de enfoques heurísticos y de modelado matemático para la síntesis de sistemas de tratamiento de efluentes, sin embargo, la elección de la estrategia de diseño que permita obtener los arreglos más económicos depende en buena medida de la complejidad del problema que se aborda. En las Secciones 1.5.1 y 1.5.2 se abordan las características más relevantes de cada enfoque de diseño.

1.5.1 Enfoque heurístico para el diseño de sistemas de tratamiento

La síntesis y diseño de sistemas de tratamiento de efluentes consiste en determinar la o las tecnologías de tratamiento que deberán ser comprendidas en el sistema, las interconexiones entre ellas, sus dimensiones, y las condiciones de operación que permitan el cumplimiento de las restricciones ambientales establecidas para el efluente en la descarga del sistema hacia el medio ambiente, así como los requerimientos técnicos y económicos necesarios para la implementación del sistema de tratamiento. Una etapa crucial en el diseño, es la elección del proceso de tratamiento más apropiado de acuerdo a las características de los efluentes que deben ser tratados, sin embargo, esto no garantiza la obtención de los menores costos en sistema de tratamiento (Zamora-Mata y col., 2004; Bozkurt y col., 2015). Se deben considerar además, elementos como el secuenciamiento de los procesos y el tipo de tratamiento proporcionado a los efluentes que ingresan al sistema.

Un enfoque de diseño de sistemas de tratamiento de efluentes es la metodología de punto de pliegue también conocida ampliamente como “*water pinch*”. Este enfoque se basa en los conceptos desarrollados inicialmente para la síntesis de redes de intercambio de calor, extendiéndolos hacia la síntesis de redes de tratamiento de efluentes. Wang y Smith (1994) fueron los primeros autores que propusieron el uso de esta herramienta para el diseño de sistemas de tratamiento, dónde se planea una segregación de las corrientes efluentes que deben ser enviadas a tratamiento, combinándolas únicamente cuando en términos de costos sea conveniente para el sistema.

La base de la metodología de punto de pliegue es principalmente la construcción de curvas compuestas de concentración del contaminante, la determinación de la carga másica a remover en la unidad de tratamiento a partir de una tasa de remoción constante conocida, y la determinación de metas de flujo mínimo enviado a tratamiento. Esta herramienta permite realizar el diseño de sistemas de tratamiento que operan con una o más unidades tratadoras de efluentes en las que es posible remover uno o múltiples contaminantes. Sin embargo, a medida que incrementa el número de unidades de tratamiento, así como el número de contaminantes presentes en las corrientes efluentes, incrementa la complejidad del uso de la metodología, ya que, el diseño se ha de realizar por etapas secuenciales generando tantas sub-redes como número de contaminantes se consideren en el sistema.

La utilidad y aplicación de este método gráfico de diseño, se encuentran limitadas esencialmente por la suposición de que los costos de tratamiento del sistema son directamente proporcionales al flujo de efluente que se envía a tratamiento, además de que el sistema debe operar con una tasa de remoción constante. Ambas situaciones, son difíciles de satisfacer cuando debido a las características de las corrientes efluentes y/o de los contaminantes a remover o degradar, se requiere implementar procesos complejos de tratamiento en el sistema. Por otro lado, al ser una técnica de diseño de naturaleza gráfica, resulta complicado incorporar restricciones técnicas propias de la tecnología de tratamiento seleccionada.

1.5.2 Enfoque de modelado matemático para el diseño de sistemas

Un enfoque de diseño que comparado con la metodología de punto de pliegue, permite incorporar más requerimientos en el sistema de tratamiento, es la formulación de modelos de programación matemática. Usualmente el desarrollo de modelos de optimización se basa en la representación de superestructuras que comprenden un amplio espectro de opciones topológicas para el sistema de tratamiento, mismas que pueden conducir al desarrollo de modelos de programación no lineal (PNL) o de programación no lineal entera-mixta (PNL-EM) que por su naturaleza no convexa no garantizan la determinación de una solución óptima global.

El diseño de sistemas de tratamiento de efluentes a partir de modelos de optimización es un problema que se enfrenta típicamente a la presencia de términos bilineales no convexos que pueden conducir a soluciones óptimas locales. Derivado de esto, se han propuesto diversas alternativas para afrontar las dificultades en la determinación de soluciones óptimas globales.

A menudo, los algoritmos rigurosos desarrollados para obtener óptimos globales tienen el inconveniente de requerir recursos computacionales prohibitivos para converger a la tolerancia dada (Ting y col., 2016). A partir de ello, autores como Zamora-Mata y col. (2004), Liu y col. (2012), Liu y col. (2013), y Li (2016) han propuesto metodologías que combinan los conceptos de punto de pliegue con optimización obteniendo sub-sistemas simplificados, o bien, generando puntos de inicialización apropiados que permiten alcanzar las soluciones más económicas. Jeżowski (2010) presenta una revisión sobre los trabajos publicados hasta la segunda mitad de 2009 sobre la síntesis y diseño de redes de agua (es decir, redes usuarias

Capítulo 1

de agua, redes de tratamiento de aguas residuales, y redes con regeneración y re-uso de agua) bajo un enfoque de modelado matemático, este autor clasifica los métodos más comunes para obtener óptimos globales en la solución de los modelos no convexos en: i) linealización directa, ii) generación de “buenos” puntos de arranque, iii) procedimientos de solución secuencial, iv) enfoques de optimización meta-heurística (también llamada optimización estocástica), y v) optimización global determinista.

Una práctica común en el desarrollo de modelos de PNL o PNL-EM para la síntesis y diseño de sistemas de tratamiento de efluentes, es la suposición de que las unidades de tratamiento operan con tasas de remoción (o degradación, según sea el caso) constantes. Sin embargo, existen casos en los que la tasa de remoción depende de las condiciones de operación del proceso de tratamiento.

Galán y Grossmann (1998) presentaron un modelo de optimización que incluye una expresión empírica para representar el proceso de tratamiento con módulos de membranas de separación, aunque la expresión que emplearon incorpora elementos como el coeficiente de transporte de las membranas y el área superficial de éstas, se trata de parámetros constantes en la expresión empírica considerada, de modo que la concentración de contaminante a la salida de la unidad de tratamiento es función únicamente de la concentración a entrada de la unidad y del flujo de efluente que circula a través de la misma.

La tecnología de osmosis inversa, es un proceso comúnmente involucrado en el desarrollo de modelos PNL y PNL-EM para el diseño de sistemas óptimos de tratamiento de efluentes (por ej. Lu y col., 2007; Saif y col., 2008), sin embargo, las propiedades del proceso (en este caso, de las membranas) se consideran constantes. Es decir, existe la limitante de optimizar sólo las interconexiones en el sistema de tratamiento y la cantidad de flujo de efluente a tratar, sin dar oportunidad a la optimización de las variables intrínsecas del proceso de tratamiento.

En este trabajo, se desarrolla una metodología de diseño de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol. Para ello, se desarrolla un modelo de PNL que incorpora la tecnología de oxidación avanzada sono-Fenton. El modelo de optimización se basa en la superestructura propuesta por Hernández-Suárez y col. (2008), y comprende expresiones empíricas que permiten optimizar algunas de las condiciones propias del proceso de oxidación sono-Fenton, específicamente, la concentración de reactivo Fenton necesaria para llevar a cabo la degradación del paracetamol.

1.6 Hipótesis de trabajo

Las hipótesis de las que se parte para la realización de este trabajo, se enlistan a continuación.

H1. En términos de las concentraciones de reactivos en un proceso de degradación de paracetamol en solución acuosa mediante oxidación sono-Fenton, es posible desarrollar un modelo cinético empírico que describa con precisión la velocidad de

degradación del fármaco; el modelo cinético obtenido podría incorporarse en una metodología de diseño de sistemas de tratamiento que operen con dicha tecnología.

- H2. A partir de una superestructura de un sistema de tratamiento que incluya un proceso sono-Fenton para la degradación de paracetamol, es posible desarrollar un modelo de programación no lineal para el diseño óptimo de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con tal fármaco.
- H3. La aplicación del modelo de programación no lineal para el diseño de sistemas de tratamiento sono-Fenton a un caso de estudio, permitiría estimar el orden de magnitud de los costos que implicarían la implementación de un sistema de tratamiento de este tipo en instalaciones hospitalarias.

1.7 Objetivos del proyecto

El propósito de esta tesis, es desarrollar una metodología que de manera sistemática, permita realizar el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol.

Aunque actualmente no se dispone de legislaciones ambientales que regulen los niveles de descarga de este fármaco, sí existe una posibilidad importante de que en un futuro puedan regularse, ya que, la información disponible sobre sus efectos a largo plazo sobre los ecosistemas y la salud humana, aún es muy limitada y por lo tanto, es una línea de investigación que se continúa explorando.

Los objetivos particulares para lograr el cometido antes mencionado, son los siguientes:

1. A partir de los datos experimentales reportados en la literatura para la degradación de paracetamol mediante oxidación sono-Fenton (Cruz y col, 2015), desarrollar un modelo cinético heurístico que simule con suficiente precisión el decaimiento de la concentración del fármaco en el tiempo.
2. A partir de una superestructura definida para la síntesis de sistemas de tratamiento selectivo de efluentes (Hernández-Suárez y col., 2008), desarrollar un modelo de programación no lineal que incluya la expresión cinética empírica de degradación de paracetamol, y las expresiones para la evaluación del costo total anual del sistema.
3. Evaluar la versatilidad del modelo desarrollado para el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes, mediante la solución de un caso de estudio.

1.8 Organización de este trabajo

En el Capítulo 2, se presenta el desarrollo de un modelo cinético empírico que permite simular la degradación de paracetamol mediante oxidación sono-Fenton. Primeramente, se presenta la definición del problema para el desarrollo del modelo cinético deseado. Posteriormente, se realiza una breve descripción del error cuadrático total, ECT, que es el parámetro que permitirá evaluar la desviación del modelo propuesto respecto a los datos experimentales. Más adelante, se presentan los datos experimentales reportados por Cruz y col. (2015) que serán tomados como base para validar las expresiones empíricas exploradas. Se presentan dos formas funcionales para establecer la relación entre la rapidez de degradación del fármaco, y la concentración del reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$); aquella expresión que presente el menor ECT, se establece como válida para incorporarla en el modelo de PNL para la síntesis de sistemas de tratamiento de efluentes contaminados con paracetamol.

En el Capítulo 3, se concentran las expresiones requeridas para la estimación de costos de capital, de operación y de mantenimiento asociados al proceso de oxidación sono-Fenton.

En el Capítulo 4, se define formalmente el problema de diseño de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol que operan con la tecnología de oxidación sono-Fenton. El enfoque de diseño presentado en este trabajo corresponde al de modelado matemático que se basa en la superestructura propuesta por Hernández-Suárez y col. (2008) que considera una unidad de tratamiento e incluye una corriente de reciclaje. El modelo de programación no lineal desarrollado, denominado en este trabajo Modelo P, involucra balances de materia para el agua y el paracetamol en cada elemento de la superestructura, incorpora también la expresión cinética empírica que se obtuvo en el Capítulo 2 para el modelado de la unidad de tratamiento, e incluye las expresiones para la estimación de costos asociados al proceso de oxidación sono-Fenton. Para la solución del Modelo P se presenta una metodología sistemática que evita recurrir a modelos y técnicas de solución de programación no lineal entera-mixta (PNL-EM), y por otro lado, permite explorar el espacio de solución para la determinación de la posible presencia de múltiples óptimos locales.

La versatilidad del Modelo P, se ilustra en el Capítulo 5 a través de la solución a un caso de estudio. Además del sistema óptimo de tratamiento obtenido a partir del modelo desarrollado, se presentan tres diseños preliminares de referencia que permiten evaluar la estrategia de síntesis mediante modelado matemático. Se realizan además, dos estudios paramétricos que brindan la posibilidad de validar la relación que guardan las variables del Modelo P.

Finalmente, en el Capítulo 6, se presentan las conclusiones generales derivadas de este trabajo, se rescatan las contribuciones principales del proyecto, y se presentan algunas sugerencias para trabajo futuro.

Capítulo 2

Modelo Cinético Empírico para la Degradación de Paracetamol mediante Oxidación Sono-Fenton

2.1 Introducción

Los productos farmacéuticos comprenden compuestos medicinales para uso humano y veterinario en el tratamiento y prevención de enfermedades. Aunque la emisión de este tipo de compuestos hacia el medio ambiente ha ocurrido por décadas, es en los últimos años que gracias al avance en la tecnología de los instrumentos de análisis, ha sido posible detectar la presencia de fármacos en diversos cuerpos de agua (Daughton y Ternes, 1999; Kolpin y col., 2002; Boxall, 2004).

Los compuestos farmacéuticos comúnmente encontrados en aguas residuales, superficiales, subterráneas e incluso agua potable, incluyen analgésicos, antibióticos, anticonvulsivos, antipiréticos y hormonas, entre otros (Nikolaou y col., 2007; Kim y col., 2007; Kostich y col., 2014).

El paracetamol, también denominado acetaminofén o N-acetil-4-aminofenol, es un medicamento ampliamente usado como agente analgésico y antipirético que pertenece al grupo de los anti-inflamatorios no esteroideos (NSAID, del inglés, *Nonsteroidal anti-inflammatory drug*). En la literatura científica, se ha reportado que éste fármaco alcanza concentraciones superiores a los $11 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas residuales de Corea del sur (Kim y col., 2007), hasta $2.38 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas superficiales del Reino Unido (Kasprzyk-Hordern y col., 2008) y hasta $374.9 \mu\text{g L}^{-1}$ en efluentes hospitalarios en Nueva York (Oliveira y col., 2015). Por otro lado, Bedner y Maccrehan (2006) han reportado que durante el proceso de cloración que se realiza en la etapa de desinfección de efluentes en las plantas convencionales de tratamiento, el paracetamol se descompone en los compuestos 1-4 benzoquinona y N-acetil-p-benzoquinona imina (NAPQI), ambos compuestos altamente tóxicos y persistentes.

Bajo este escenario, diversas tecnologías de tratamiento para la degradación y mineralización de paracetamol se han venido desarrollando en los últimos años. Los procesos de oxidación avanzada, que involucran la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), han mostrado ser eficientes para la eliminación de materia orgánica como el paracetamol y otros fármacos al emplearlos como una alternativa de tratamiento, o bien, al acoplarlos a los procesos convencionales de tratamiento (Oller y col., 2011; Gimeno y col., 2016).

Capítulo 2

Aunque una cantidad importante de grupos de investigación se han dedicado a explorar nuevos procedimientos para degradar y mineralizar el paracetamol de forma efectiva, y a la identificación de productos intermedios durante el proceso de oxidación (por ej. Vogna y col., 2002; Andreozzi y col., 2003; Tovó y col., 2012; Moctezuma y col., 2012; Torun y col., 2015), el desarrollo de modelos cinéticos que permiten simular de forma precisa los procesos de oxidación del paracetamol, es un campo relativamente menos explorado. Además de reproducir la evolución de la concentración del fármaco en el tiempo, el contar con un modelo cinético que correlacione la mayor cantidad de elementos que intervienen en la degradación de paracetamol, permite incorporar las tecnologías de oxidación avanzada en el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes contaminados con paracetamol. Una ventaja adicional de disponer de un modelo cinético, es la oportunidad de realizar estimaciones de costos del sistema de tratamiento bajo distintas condiciones de operación, por ejemplo, concentraciones de reactivos, pH, temperatura, etc. Es decir, no existiría la limitación de fijar las condiciones de operación del sistema igual a las que se reportan experimentalmente, ya que usualmente ésta últimas son las que permiten alcanzar la máxima degradación del paracetamol, y que a su vez, representan el tratamiento más costoso al involucrar los mayores consumos de energía y/o de reactivos.

En sistemas fotocatalíticos, se ha reportado que la ecuación de Langmuir-Hinshelwood modela con suficiente precisión el proceso de degradación de paracetamol en función de la concentración inicial de paracetamol, la intensidad de las lámparas UV y la concentración de oxígeno disuelto en el sistema (Yang y col., 2008). Este mismo modelo cinético permite simular el proceso de oxidación sono-químico, únicamente en función de la concentración inicial del fármaco para una frecuencia y potencia de ultrasonido dadas, así como volumen de reacción, temperatura y pH específicos (Villaroel y col., 2014).

Otros modelos se han podido formular a partir de expresiones lineales o con polinomios de orden mayor para representar la dependencia de la degradación del paracetamol con las variables del proceso que intervienen, usualmente la concentración inicial del reactivo que se emplea para llevar a cabo la oxidación (Tan y col., 2014). Cuando se tiene un control de más variables en el proceso de oxidación (concentración inicial de reactivos, pH, temperatura e intensidad de lámpara cuando son proceso fotolíticos) y por lo tanto, de un conjunto importante de datos experimentales para validar los modelos, se recurre a técnicas más sofisticadas como el uso de redes neuronales artificiales (Durán y col., 2011), o bien, al uso de software especializado desarrollado para el diseño de experimentos (de Luna y col., 2012).

En este capítulo se muestra el desarrollo de un modelo cinético de naturaleza heurística capaz de representar el decaimiento de la concentración de paracetamol presente en solución acuosa mediante el proceso de oxidación avanzada sono-Fenton. El desarrollo del modelo, toma como base los datos experimentales reportados por Cruz y col. (2015) para la degradación de paracetamol en condiciones fijas de pH, temperatura, frecuencia y potencia del sonicador.

En la Sección 2.2 se describe formalmente el problema que se aborda para el desarrollo de un modelo cinético empírico que describe el proceso de degradación de paracetamol con

oxidación sono-Fenton en un medio acuoso. La Sección 2.3 define el uso del error cuadrático total ECT como medida de precisión de los modelos cinéticos empíricos explorados respecto a los datos experimentales usados para el desarrollo de los mismos. La Sección 2.4 presenta los datos experimentales reportados por Cruz y col. (2015), que serán la base para el desarrollo y validación de los modelos aquí investigados. En la Sección 2.5 se muestra el primer modelo empírico explorado, que incluye una expresión para representar la funcionalidad de la velocidad de reacción con las concentraciones de reactivo Fenton, propuesta por Luna y col. (2013). Un segundo modelo empírico que involucra las concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 para el cálculo de la función de degradación, es el que se presenta en la Sección 2.6. La discusión de los dos modelos empíricos desarrollados, se realiza comparando los errores cuadráticos totales de cada modelo, esta evaluación se muestra en la Sección 2.7. Finalmente, en la Sección 2.8 se mencionan las conclusiones principales generadas a partir de los resultados obtenidos con cada modelo cinético heurístico explorado.

2.2 Planteamiento del problema

Para el desarrollo del modelo cinético heurístico, se toman como base los resultados experimentales reportados por Cruz y col. (2015). La definición formal de este problema puede enunciarse de la siguiente manera.

Dados:

- La concentración inicial de paracetamol presente en solución acuosa, $C_{A,0}$.
- Un conjunto de condiciones de concentración inicial de Fe^{2+} , $C_B \in [0.7, 13.8]$ mmol L^{-1} .
- Un conjunto de condiciones de concentración inicial de H_2O_2 , $C_C \in [6.9, 27.8]$ mmol L^{-1} .
- Mediciones de concentración de paracetamol en la solución acuosa para diferentes tiempos asociadas a cada par de concentraciones de reactivo Fenton, C_B y C_C .
- Un pH definido para operar el proceso de oxidación sono-Fenton.
- Una temperatura definida para llevar a cabo el proceso de oxidación del paracetamol.
- Condiciones de frecuencia y potencia fijas para la operación de la unidad de ultrasonido.

Desarrollar:

Un modelo cinético empírico que permita estimar con buen grado de precisión la evolución de la concentración de paracetamol presente en solución acuosa durante el proceso de oxidación sono-Fenton. Dicho modelo cinético, deberá ser función de la concentración inicial de paracetamol, la concentración de reactivo Fenton en la solución, así como del tiempo t , y de un conjunto de parámetros de ajuste P , es decir, $C_A = C_A(C_{A,0}, C_B, C_C, t, P)$.

2.3 Definición del error cuadrático total, ETC

Cuando se dispone de datos que son obtenidos a partir de mediciones, es común que éstos presenten fluctuaciones debido a errores estrechamente ligados al sistema de medición aplicado. Con el fin de determinar el comportamiento general de los datos disponibles, a menudo surge la necesidad de desarrollar expresiones empíricas capaces de capturar dicho comportamiento. Éste es el caso que se aborda en el presente capítulo, se dispone de un conjunto de datos de concentración de paracetamol medidos experimentalmente para determinadas condiciones de concentración de hierro II (C_B) y peróxido de hidrógeno (C_C); a partir de ellos, se desea obtener una relación funcional matemática que permita describir la dependencia que tiene la concentración de paracetamol C_A , respecto a las variables independientes del proceso y de un conjunto de parámetros de ajuste P.

Dada una forma funcional para representar el conjunto de datos experimentales, se debe realizar la estimación de los parámetros que involucran dicha relación matemática. Para ello, el método más empleado es la regresión por mínimos cuadrados. La idea central de este método es determinar los parámetros P que hagan mínima la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores estimados, y los valores observados, esta suma se conoce como error cuadrático total ECT. El método minimiza la suma de los errores elevados al cuadrado (ECT), y no los errores relativos, para evitar que la suma de todos los errores se cancelen o sea igual a cero. En la Tabla 2.1 se ilustra esquemáticamente el procedimiento de este método. $C_{A,Mod}$ corresponde a la concentración de paracetamol predicha con el modelo o relación empírica, mientras que $C_{A,Exp}$ representa los datos de concentración obtenidos a partir de la medición experimental directa.

Tabla 2.1. Tabla representativa para obtener el error cuadrático total ECT

t (min)	$C_{A,Exp}$ (mg L ⁻¹)	$C_{A,Mod}$ (mg L ⁻¹)	$C_{A,Mod} - C_{A,Exp}$	$[C_{A,Mod} - C_{A,Exp}]^2$
0	100	100	0	0
15	29.2	33.150005	3.950005	15.602544
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$\sum [C_{A,Mod} - C_{A,Exp}]^2$				ECT

Para la minimización del ECT, actualmente se dispone de diversas herramientas como MATLAB, Wolfram Mathematica, Solver de Excel y GAMS, entre otros. En este trabajo, la minimización de los errores cuadráticos de los modelos cinéticos empíricos explorados, se realiza con el uso del Solver de Excel 2013, y con el sistema GAMS21.4-CONOPT2.

2.4 Datos experimentales de la degradación de paracetamol con oxidación sono-Fenton

En la Tabla 2.2 se muestran los datos de la degradación de paracetamol generados por Cruz y col. (2015) para diferentes concentraciones iniciales de Fe^{2+} y H_2O_2 . La fuente de hierro usada para este proceso fue sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Los resultados reportados son para un pH de 2.6, una temperatura de 30°C , una frecuencia de 862 kHz y una potencia de 30.6 W en el generador de ultrasonido, condiciones bajo las cuales Cruz y col. (2015) alcanzaron los mayores porcentajes de degradación del fármaco.

En lo sucesivo, se identificarán las concentraciones de paracetamol, Fe^{2+} y H_2O_2 , como C_A , C_B y C_C , respectivamente. $C_{A,0}$ corresponde a la concentración inicial de paracetamol en cada corrida experimental.

Tabla 2.2. Degradación de paracetamol con ultrasonido a diferentes concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 (Tabla modificada de Cruz y col., 2015).

Bloque experimental	Corrida i	C_B (mmol L ⁻¹)	C_C (mmol L ⁻¹)	$C_{A,0}$ (mg L ⁻¹)	C_A (mg L ⁻¹) Experimental		
					0 min	15 min	30 min
I	1	0.7	6.9	100	29.2	14.7	3.2
	2	1.2	6.9	100	26.7	8	2.2
	3	3.5	6.9	100	4.3	3.6	2.5
II	4	1.4	13.9	100	8.5	3.7	0.2
	5	2.3	13.9	100	1.1	0.1	0.1
	6	7	13.9	100	0.4	0.1	0
III	7	2.8	27.8	100	8.5	0.1	0.2
	8	4.6	27.8	100	0.3	0.1	0.1
	9	13.8	27.8	100	1.2	2.2	0.2

En la Tabla 2.2, se observa que la concentración de paracetamol sufre una reducción importante dentro de los primeros 60 min de tratamiento y en algunos casos, donde la concentración de reactivo Fenton aumenta, por ejemplo las corridas 6 y 8, la degradación se completa casi en su totalidad a los 30 min. Los resultados se pueden agrupar en tres grupos definidos por un valor distinto de concentración inicial de peróxido de hidrógeno (C_C) en I, II y III, con la finalidad de apreciar mejor el efecto de incrementar la concentración de hierro II (C_B), manteniendo fija C_C . Este efecto es más notorio en el bloque I para una concentración de peróxido de hidrógeno igual a 6.9 mmol L⁻¹, donde se observa que la degradación de paracetamol se ve favorecida con un incremento en la concentración de hierro II. Debido a que no hay una concentración de Fe^{2+} que se repita en al menos dos corridas experimentales, resulta difícil concluir de los datos reportados, el efecto de variar la concentración de peróxido de hidrógeno en el proceso de oxidación.

Cruz y col. (2015) reportan que el proceso de degradación del paracetamol sigue una cinética de pseudo-primer orden respecto a la concentración del fármaco. Sin embargo, su estudio queda limitado a la degradación de paracetamol en presencia únicamente de ultrasonido, o bien, en ausencia reactivo Fenton. Es decir, con la información que Cruz y col. (2015) reportan, no es posible asegurar que la cinética de pseudo-primer orden sea válida para representar los datos de la Tabla 2.2.

Por otro lado, autores como Yang y col. (2008), Tan y col. (2014), y Alalm y col. (2015) han determinado que para procesos fotocatalíticos y foto-Fenton, la degradación del paracetamol obedece a una cinética de pseudo-primer orden respecto a la concentración del fármaco. Por ello, y dada la simplicidad de la expresión, en las siguiente dos secciones se presentan dos alternativas de modelos cinéticos empíricos para representar los datos experimentales reportados por Cruz y col. (2015), asumiendo una cinética de orden uno respecto a la concentración de paracetamol.

2.5 Modelo cinético empírico I

Asumiendo que la cinética de degradación del paracetamol es de pseudo-primer orden respecto a la concentración del fármaco, se tiene la expresión (2.1).

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \quad (2.1)$$

Al integrar (2.1), se obtiene la expresión (2.2), en la que al simplificar y reacomodar términos, se llega a (2.3).

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -kt \quad (2.2)$$

$$C_A = C_{A0}e^{-kt} \quad (2.3)$$

De (2.3), se asume que el valor de k , es una función de degradación más que una constante, que se encuentra dada en términos de las condiciones a las que se lleva a cabo la oxidación del paracetamol. Todos los datos experimentales reportados por Cruz y col. (2015) que se muestran en la Tabla 2.2 son generados bajo condiciones fijas de pH, temperatura, frecuencia y potencia del ultrasonido, siendo las concentraciones iniciales de Fe^{2+} y H_2O_2 las únicas variables del proceso. A partir de esto, se busca una expresión para la función de velocidad de oxidación de paracetamol a partir de las concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 , es decir, $k(C_B, C_C)$.

De Luna y col. (2013), proponen una expresión como se indica en (2.4) para incorporar el efecto de los reactivos de Fe^{2+} y H_2O_2 sobre la estimación de k en el proceso de oxidación Fenton. Al sustituir (2.4) en (2.3) se obtiene (2.5).

$$k(C_B, C_C) = P_1 \exp \left[P_2 (C_B) + P_3 \left(\frac{C_B}{C_C} \right) \right] \quad (2.4)$$

$$C_A = C_{A0} \exp \left[- \left(P_1 \exp \left[P_2 (C_B) + P_3 \left(\frac{C_B}{C_C} \right) \right] \right) t \right] \quad (2.5)$$

A partir de la expresión (2.5), se realiza una regresión sobre el conjunto total de los datos presentados en la Tabla 2.2 para determinar los parámetros P_1 , P_2 y P_3 . De la regresión, se obtiene la expresión (2.6) con un error cuadrático total de 142.168.

$$C_A = C_{A0} \exp \left[- \left(0.058099 \exp \left[1.089153 (C_B) - 5.084165 \left(\frac{C_B}{C_C} \right) \right] \right) t \right] \quad (2.6)$$

para $C_B \in [0.7, 13.8]$ y $C_C \in [6.9, 27.8]$

La expresión (2.6) representa el primer modelo cinético empírico, denominado Modelo I, para describir el decaimiento de la concentración de paracetamol C_A mediante oxidación sono-Fenton en solución acuosa. El error cuadrático que presenta el Modelo I respecto a los datos experimentales, se muestra en la Tabla 2.3, donde además, se presentan los valores que toma la función de velocidad de degradación, k a partir del Modelo I para las condiciones de concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 reportadas por Cruz y col. (2015) en cada corrida experimental.

Es importante resaltar que la validez de la expresión (2.6), se encuentra limitada para los intervalos de concentraciones de hierro II y peróxido de hidrógeno, dadas en mmol L^{-1} , que Cruz y col. (2015) reportan, es decir, $C_B \in [0.7, 13.8]$ mmol L^{-1} y $C_C \in [6.9, 27.8]$ mmol L^{-1} .

En la Figura 2.1, se muestra la superficie generada a partir del Modelo I acotada con los valores de C_B y C_C que se indican en la expresión (2.6). Se puede observar, que en ambos casos, los cambios más importantes para el valor de la función de velocidad de degradación $k(C_B, C_C)$, ocurren cuando las concentraciones de hierro II y peróxido de hidrógeno son superiores a 10 mmol L^{-1} en ambos casos. Los puntos que se resaltan en la Figura 2.1, indican los pares de concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 que reportan Cruz y col. (2015) para la degradación de paracetamol con oxidación sono-Fenton.

Capítulo 2

Tabla 2.3. Error cuadrático total y estimaciones de $k(C_B, C_C)$ con el Modelo I, para las condiciones experimentales reportadas por Cruz y col. (2015).

Experimento	C_B (mmol L ⁻¹)	C_C (mmol L ⁻¹)	$k_{Modelo\ I}$ (min ⁻¹)	Error cuadrático
1	0.7	6.9	0.07435	32.644
2	1.2	6.9	0.08867	4.0045
3	3.5	6.9	0.19940	17.978
4	1.4	13.9	0.15996	8.6422
5	2.3	13.9	0.30672	0.0272
6	7	13.9	9.18995	0.1700
7	2.8	27.8	0.73489	72.272
8	4.6	27.8	3.75560	0.1100
9	13.8	27.8	15692.4	6.3200
			ECT	142.168

De acuerdo con los datos de la Tabla 2.3, y la Figura 2.1, la función de velocidad de degradación de paracetamol alcanza su valor máximo cuando el proceso opera con las concentraciones más altas de Fe²⁺ y H₂O₂ permitidas en el Modelo I, es decir, cuando C_B y C_C corresponden a sus respectivas cotas superiores, $C_B = 13.8$ mmol L⁻¹ y $C_C = 27.8$ mmol L⁻¹. La Figura 2.2, muestra la tendencia que tiene el proceso de degradación de paracetamol asociada a cada par de concentraciones de Fe²⁺ y H₂O₂ que Cruz y col. (2015) reportan. Los puntos indicados con un asterisco (*), representan los valores experimentales de C_A reportados en la Tabla 2.2, mientras que las líneas continuas representan la evolución de la concentración de paracetamol predicha a partir del Modelo I.

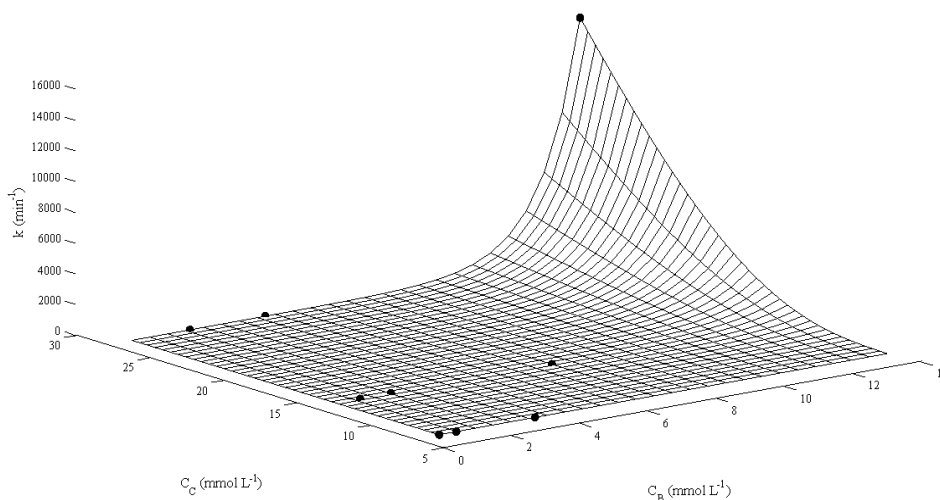


Figura 2.1. Representación gráfica de $k(C_B, C_C)$ generada a partir del Modelo I.

Modelo Cinético Empírico para la Degradación de Paracetamol mediante Oxidación Sono-Fenton

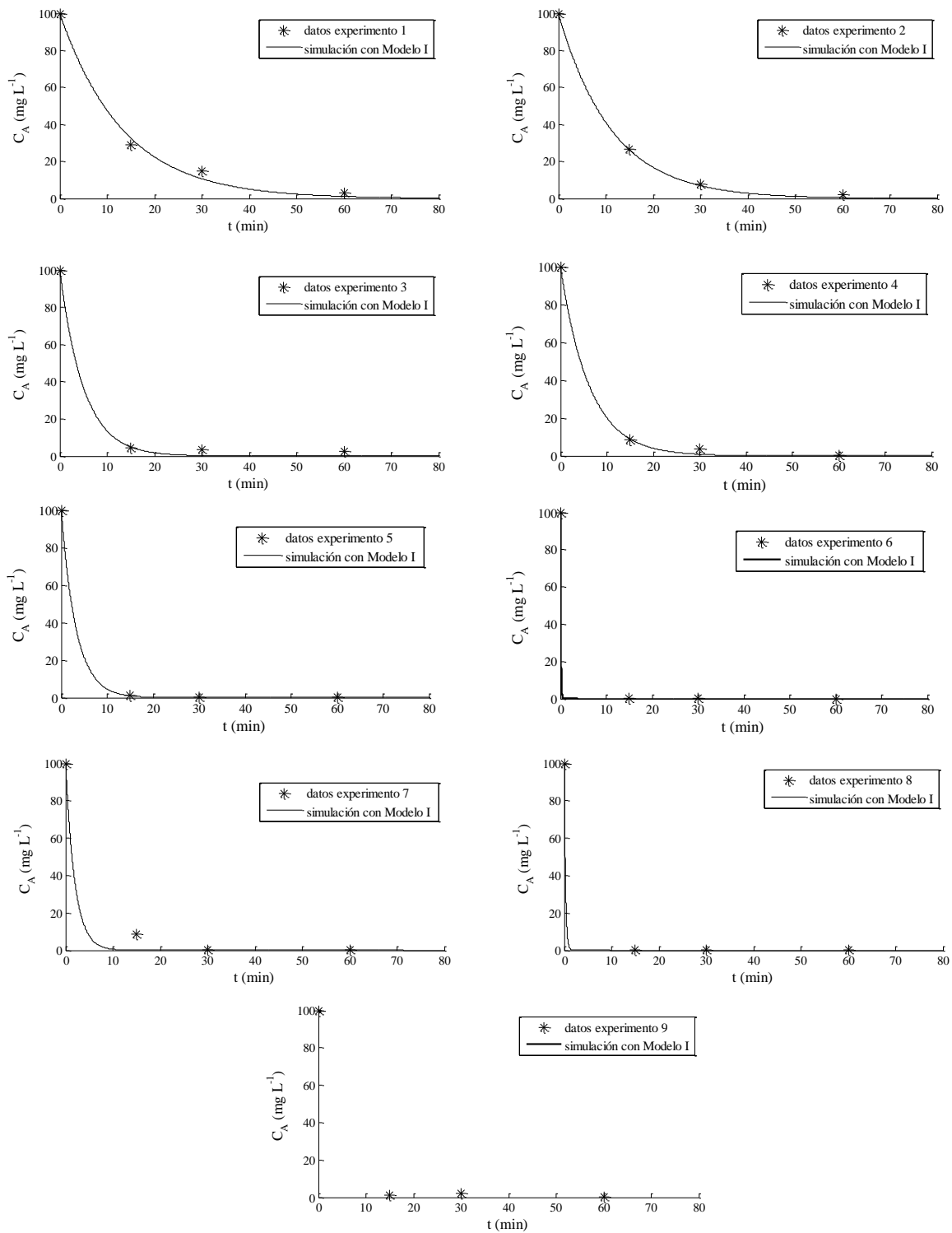


Figura 2.2. Simulación de la degradación de paracetamol a partir del Modelo I, ECT = 142.168.

Capítulo 2

Cómo se observa en la Figura 2.2, el Modelo I proporciona una representación cualitativa suficientemente aceptable para la degradación de paracetamol en medio acuoso con oxidación sono-Fenton en función de las concentraciones de hierro II y peróxido de hidrógeno para las nueve condiciones experimentales reportadas por Cruz y col. (2015). Sin embargo, para las condiciones del experimento 9, es decir, $C_B = 13.8 \text{ mmol L}^{-1}$ y $C_C = 27.8 \text{ mmol L}^{-1}$, la función de velocidad de degradación del paracetamol $k(C_B, C_C)$, toma un valor por encima de $15\,692 \text{ min}^{-1}$; este valor, físicamente no es posible conseguir, pues indica que en menos de 0.0005 segundos se degrada más del 99.9% del paracetamol que ingresa al sistema de oxidación.

Los resultados de la estimación de $k(C_B, C_C)$ con el Modelo I, sugieren la exploración de al menos una alternativa más para la describir la funcionalidad de la velocidad de degradación de paracetamol respecto a las concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 , que no genere desviaciones tan importantes en el valor de la misma, y que a su vez, permita obtener una representación más precisa de los datos reportados por Cruz y col. (2015) para la degradación de paracetamol mediante oxidación sono-Fenton.

En la Sección 2.6, se presenta una segunda expresión para el cálculo de $k(C_B, C_C)$, asumiendo nuevamente, una cinética de pseudo-primer orden respecto a la concentración de paracetamol.

2.6 Modelo cinético empírico II para la degradación de paracetamol

Suponiendo una cinética de pseudo-primer orden para la degradación de paracetamol mediante oxidación sono-Fenton, en esta sección se propone una expresión para la estimación de $k(C_B, C_C)$, que consiste en la combinación lineal de exponenciales, como se muestra en la expresión (2.7). Esta forma funcional, contiene tantos términos exponenciales, como elementos influyen en el proceso de degradación del fármaco, es decir, no se limita a incorporar todos los elementos que aceleran o retrasan el proceso de oxidación como argumentos de una sola exponencial. Con esto se espera obtener un modelo con mayor capacidad de representación de los datos experimentales reportados por Cruz y col. (2015) para la degradación de paracetamol.

$$k(C_1, C_2, \dots, C_j) = a_1 \exp(b_1 C_1) + a_2 \exp(b_2 C_2) + \dots + a_j \exp(b_j C_j) \quad (2.7)$$

dónde:

$$j \in J$$

con $J = \{j : j = \text{variable del proceso que afecta la velocidad de degradación del paracetamol}\}$.

De los datos reportados por Cruz y col. (2015) para la degradación de paracetamol mediante oxidación sono-Fenton, las únicas variables que se pueden incorporar en la expresión (2.7) corresponden a las concentraciones de hierro II y peróxido de hidrógeno, ya que los resultados reportados son para condiciones fijas de pH, temperatura, frecuencia y potencia del ultrasonido. Por lo tanto, $j = C_B, C_C$, obteniendo así la expresión (2.8), ésta última se incorpora en (2.3) para generar (2.9).

$$k(C_B, C_C) = a_1 \exp(b_1 C_B) + a_2 \exp(b_2 C_C) \quad (2.8)$$

$$C_A = C_{A0} \exp\left(-\left[a_1 \exp(b_1 C_B) + a_2 \exp(b_2 C_C)\right]t\right) \quad (2.9)$$

A partir de (2.9), se realiza una regresión sobre los datos de concentración de paracetamol de la Tabla 2.2, minimizando la suma de los errores cuadráticos para determinar el valor de los cuatro parámetros ajustables. Es importante mencionar que la expresión (2.9) presenta altas no linealidades que complican la determinación de los parámetros ajustables con el uso del Solver de Excel 2013, por ello, las regresiones de este caso particular, se realizaron en el ambiente de GAMS21.4-CONOPT2 usando una metodología de optimización estocástica con inicialización multi-arranque (Nuñez-Serna y Zamora, 2016). Al realizar la regresión, se observó que el valor de b_2 resulta en un número negativo que tiende a decrecer con el objetivo de reducir la suma de los errores cuadráticos, sin embargo, se determinó fijar su valor en -20, ya que, para valores que se encuentran por debajo de éste, el cambio en el ECT ocurre a partir de la quinta cifra significativa.

Una vez determinados a_1, b_1, a_2 y b_2 , se obtiene la expresión (2.10), que representa el segundo modelo explorado para describir la evolución de la concentración de paracetamol en medio acuoso sometido al proceso de oxidación sono-Fenton. Éste modelo, denominado Modelo II, presenta un ECT de 112.574, y al igual que para el Modelo I, sólo es válido dentro de los límites de concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 reportados por Cruz y col. (2015). Fuera de estos límites, no se garantiza que el modelo logre predecir con suficiente precisión el decaimiento de C_A , ya que, cuando alguno de los dos reactivos se presenta en exceso o en baja concentración, puede favorecer o perjudicar el proceso de oxidación (Ying-Shih y col., 2010; Babuponnusami y Muthukumar, 2012; Ying-Shih 2012). Sobre este último aspecto, puede consultarse a autores como Bagal y Gogate (2014), Babuponnusami y Muthukumar (2014), y Bokare y Choi (2014) para más detalle sobre el efecto que impone cada reactivo en la generación de radicales hidroxilo.

$$C_A = C_{A0} \exp\left(-\left[0.1205038 \exp(0.2157461 C_B) - 20 \exp(-0.8275880 C_C)\right]t\right) \quad (2.10)$$

$$\text{para } C_B \in [0.7, 13.8] \quad \text{y } C_C \in [6.9, 27.8]$$

Capítulo 2

En la Tabla 2.4, se muestran los valores que toma la función de velocidad de oxidación del paracetamol bajo las nueve condiciones experimentales reportadas por Cruz y col. (2015), además, se indica el error cuadrático que presenta el Modelo II en la predicción de C_A respecto a los datos experimentales de la Tabla 2.2. La Figura 2.3, muestra gráficamente la funcionalidad $k(C_B, C_C)$ del Modelo II, acotada para $C_B \in [0.7, 13.8]$ mmol L⁻¹ y $C_C \in [6.9, 27.8]$ mmol L⁻¹.

Tabla 2.4. Error cuadrático total y estimaciones de $k(C_B, C_C)$ con el Modelo II para las condiciones experimentales reportadas por Cruz y col. (2015).

Experimento	C_B (mmol L ⁻¹)	C_C (mmol L ⁻¹)	$k_{Modelo II}$ (min ⁻¹)	Error cuadrático
1	0.7	6.9	0.07392	33.0047
2	1.2	6.9	0.08988	5.15581
3	3.5	6.9	0.19018	19.0758
4	1.4	13.9	0.16279	8.73993
5	2.3	13.9	0.19772	16.4522
6	7	13.9	0.54541	0.14839
7	2.8	27.8	0.22047	23.4444
8	4.6	27.8	0.32509	0.23272
9	13.8	27.8	2.36605	6.32000
ECT				112.574

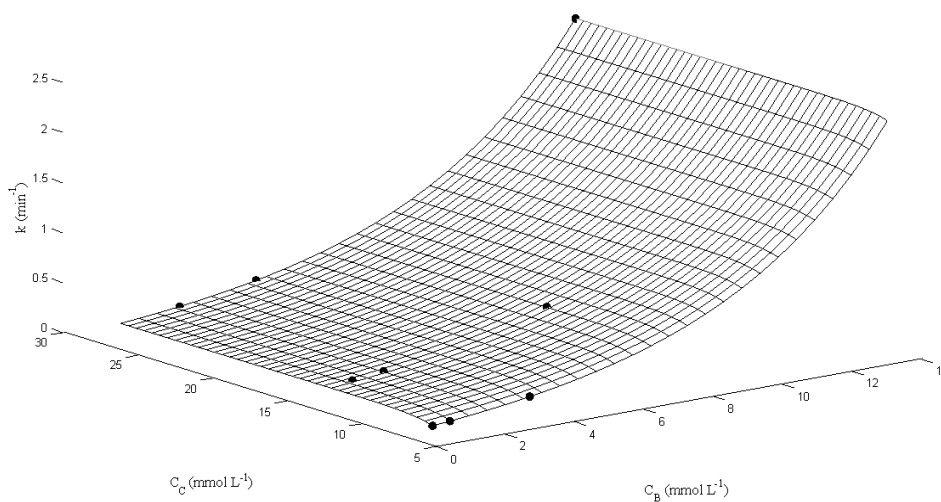


Figura 2.3. Representación gráfica de $k(C_B, C_C)$ generada a partir del Modelo II.

Modelo Cinético Empírico para la Degradación de Paracetamol mediante Oxidación Sono-Fenton

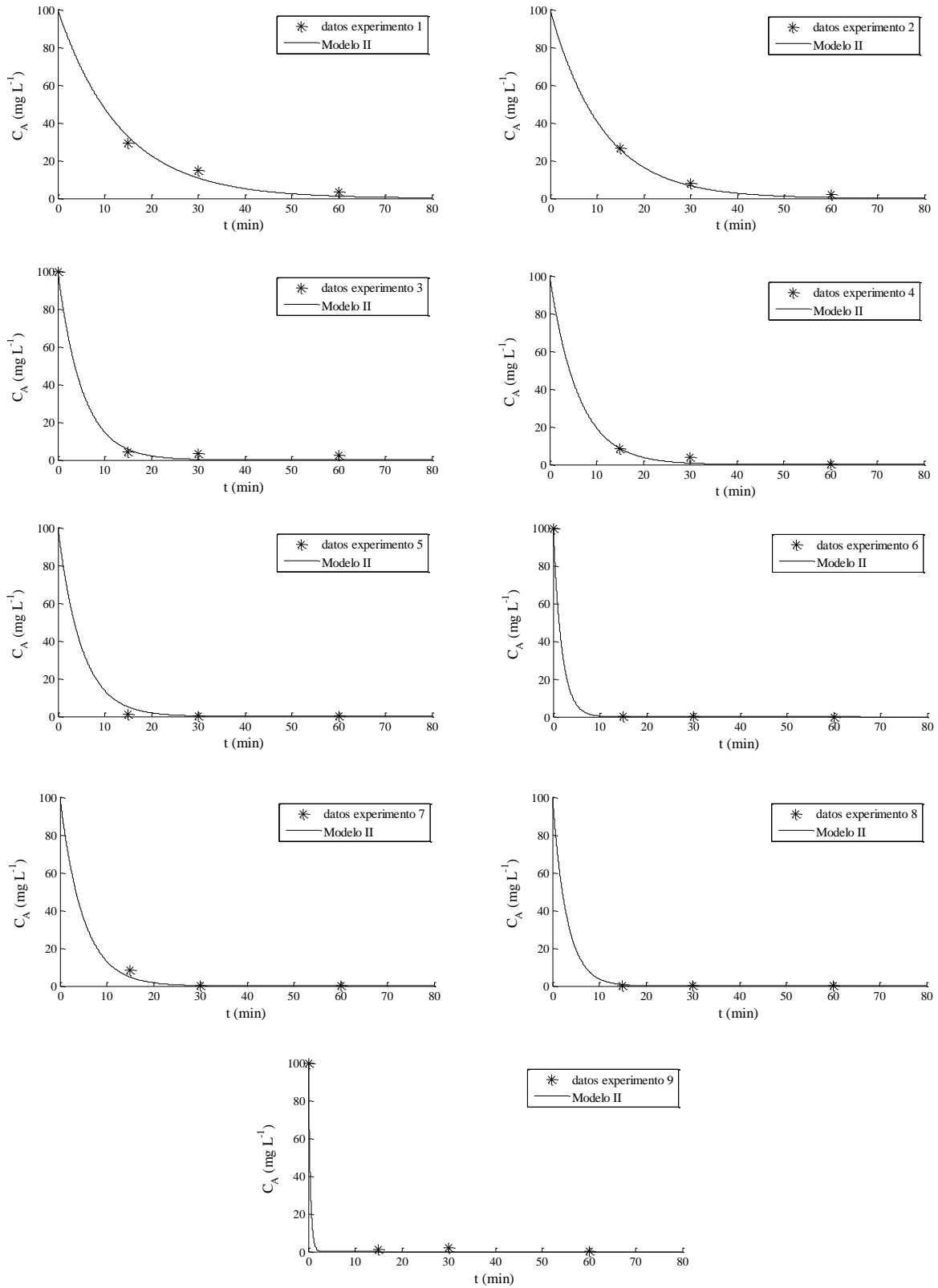


Figura 2.4. Simulación de la degradación de paracetamol a partir del Modelo II, ECT = 112.574.

Capítulo 2

Los puntos que se resaltan en la gráfica de la Figura 2.3, corresponden a los nueve pares de concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 reportadas por Cruz y col. (2015). Como se puede apreciar, para todas las posibles combinaciones de (C_B, C_C) , la función de velocidad toma valores que no rebasan los 2.36605 min^{-1} , lo que a su vez sugiere una correcta predicción de C_A en el tiempo para cualquier par de concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 dadas, esto dentro de los límites establecidos. De acuerdo con la Figura 2.3, la concentración de Fe^{2+} es la variable que imparte un efecto mayor sobre el valor de $k(C_B, C_C)$ con el Modelo II. Para $C_B = 13.8 \text{ mmol L}^{-1}$ y $C_C = 27.8 \text{ mmol L}^{-1}$, $k(C_B, C_C)$ alcanza su valor máximo, siendo éste de 2.36605 min^{-1} . La predicción cualitativa de C_A mediante el Modelo II se ilustra en la Figura 2.4 para las condiciones de (C_B, C_C) reportadas por Cruz y col. (2015). Los puntos denotados con asteriscos (*), representan los resultados experimentales presentados en la Tabla 2.2, mientras que las líneas continuas muestran la evolución de C_A en el tiempo estimada a partir del Modelo II. Para los nueve casos, el decaimiento de la concentración del paracetamol predicho con el Modelo II, ocurre en una forma suave y con poca desviación respecto a los datos experimentales.

En la siguiente sección, se presenta un breve resumen y comparación de los dos modelos empíricos desarrollados, Modelos I y II, estableciendo cuál de ellos es el que mejor captura la evolución de C_A en función del tiempo y de las concentraciones de hierro II y peróxido de hidrógeno.

2.7 Discusión de los modelos empíricos explorados

En las Secciones 2.5 y 2.6, se presentaron los desarrollos de dos modelos cinéticos empíricos para representar la degradación de paracetamol en una solución acuosa sometida al proceso de oxidación sono-Fenton. Aunque los Modelos I y II permiten una representación cualitativa satisfactoria del proceso de degradación del fármaco, éste no es un factor determinante en la elección del modelo que representa el proceso con mayor precisión. El parámetro que permitirá determinar la validez y aceptación o rechazo de un modelo, para este caso, es el error cuadrático total que presente dicho modelo.

La Tabla 2.5, muestra los errores cuadráticos de los dos modelos explorados. Se puede notar, que el Modelo II es el que presenta un menor ECT, siendo éste de 112.574, contra 142.168 del Modelo I. Las diferencias más notorias entre los errores de ambos modelos, radica en la precisión de la estimación de las concentraciones de paracetamol para las condiciones de los experimentos 5 y 7, es decir, $C_B = 2.3 \text{ mmol L}^{-1}$ y $C_C = 13.9 \text{ mmol L}^{-1}$, y $C_B = 2.8 \text{ mmol L}^{-1}$ y $C_C = 27.8 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente.

Modelo Cinético Empírico para la Degradación de Paracetamol mediante Oxidación Sono-Fenton

De acuerdo con los resultados obtenidos para el ECT de ambos modelos, el Modelo II resulta ser el más adecuado para describir de forma heurística el decaimiento de la concentración de paracetamol en solución acuosa mediante oxidación sono-Fenton en función de las concentraciones de reactivo Fenton (C_B, C_C).

Tabla 2.5. Comparación de los errores cuadráticos de los Modelos I y II.

Experimento	Error cuadrático _{ModeloI}	Error cuadrático _{ModeloII}
1	32.644	33.0047
2	4.0045	5.15581
3	17.978	19.0758
4	8.6422	8.73993
5	0.0272	16.4522
6	0.1700	0.14839
7	72.272	23.4444
8	0.1100	0.23272
9	6.3200	6.32000
ECT	142.168	112.574

Una evaluación adicional que permite valorar la precisión o desviación de los modelos cinéticos empíricos explorados, es mediante la comparación de los valores que toma la función de degradación $k(C_B, C_C)$ con cada modelo cinético para cada par de concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 reportadas por Cruz y col. (2015), respecto al valor que se obtiene de k cuando se realizan regresiones individuales sobre cada experimento. Para ello, se realizaron regresiones sobre los nueve conjuntos de datos experimentales de C_A empleando la expresión (2.3). Es decir, se realizó una regresión por cada experimento reportado y se obtuvo un valor de k en cada regresión, en total nueve constantes distintas. Estos valores obtenidos de k representarían los valores que atribuyen el menor error en la predicción de la concentración de paracetamol, ya que, son parámetros que solo comprometen cuatro datos experimentales, y no 36, como ocurre con los Modelos I y II. Nótese que en estos casos, k , denotada como $k^{experimental}$, no es una función de C_B y C_C , pues ambas concentraciones se encuentran fijas en cada una de las nueve regresiones realizadas.

En la Tabla 2.6, se presentan los valores que puede tomar k y $k(C_B, C_C)$ a partir de las regresiones realizadas con: i) la expresión (2.3), ii) el Modelo I o expresión (2.6), y iii) el Modelo II o expresión (2.10).

Si se toman como referencia los valores de las constantes que se obtienen a partir de las regresiones realizadas experimento por experimento, $k^{experimental}$, se puede notar que las

Capítulo 2

estimaciones de $k(C_B, C_C)$ obtenidas con el Modelo I, son las que presentan las desviaciones más importantes, sobre todo, para las condiciones de los experimentos 6, 8 y 9. Por otra parte, los valores de $k(C_B, C_C)$ obtenidos a partir del Modelo II son más semejantes a los valores de las “constantes de velocidad experimentales”. Al confrontar los resultados de las Tablas 2.5 y 2.6, se puede observar que éstos son congruentes, y en ambos casos resultan notorias las ventajas que presenta el Modelo II sobre el Modelo I para representar con suficiente precisión y de manera empírica, la evolución de la concentración de paracetamol mediante oxidación sono-Fenton, $C_A = C_A(C_{A,0}, C_B, C_C, t)$.

Tabla 2.6. Valores de la función de velocidad de oxidación de paracetamol, según el modelo empleado en las regresiones

Experimento	$k_{\text{experimental}} (\text{min}^{-1})$	$k(C_B, C_C)_{\text{ModeloI}} (\text{min}^{-1})$	$k(C_B, C_C)_{\text{ModeloII}} (\text{min}^{-1})$
1	0.07514	0.07435	0.07392
2	0.08683	0.08867	0.08988
3	0.2051	0.19940	0.19018
4	0.1604	0.15996	0.16279
5	0.3005	0.30672	0.19772
6	0.368	9.18995	0.54541
7	0.1651	0.73489	0.22047
8	0.3871	3.75560	0.32509
9	0.2919	15692.4	2.36605

2.8 Conclusiones

A lo largo de este capítulo se desarrollaron dos modelos cinéticos empíricos que permiten simular con precisión la degradación de paracetamol presente en solución acuosa mediante oxidación sono-Fenton. Para ello, se tomaron como base los datos experimentales reportados por Cruz y col. (2015) para nueve condiciones diferentes de concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 .

A partir de la información disponible en la literatura científica sobre la degradación de paracetamol con procesos de oxidación avanzada, se determinó usar una cinética de pseudo-primer orden respecto a la concentración de paracetamol, para describir el proceso de degradación del fármaco. Posteriormente, se exploraron dos modelos cinéticos empíricos diferentes, esto para simular el abatimiento de la concentración de paracetamol, en función del tiempo y las concentraciones iniciales de hierro II y peróxido de hidrógeno. En ambos modelos, el efecto de C_B y C_C , se ve reflejado en la estimación de la función de velocidad de oxidación del paracetamol. La validez de emplear cualquiera de los dos modelos, se ve

Modelo Cinético Empírico para la Degradación de Paracetamol mediante Oxidación Sono-Fenton limitada por los intervalos de concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 que Cruz y col. (2015) reportan, es decir, $C_B \in [0.7, 13.8]$ y $C_C \in [6.9, 27.8]$, ambos en mmol L^{-1} .

La determinación de los parámetros de ajuste de ambos modelos, se realizó mediante regresiones sobre los datos experimentales reportados por Cruz y col. (2015), minimizando en ambos casos, el error cuadrático total de cada modelo. Las regresiones con el Modelo I, se realizaron con la herramienta de Solver de Excel 2013, mientras que para el Modelo II, se efectuaron en el ambiente de GAMS21.4-CONOPT2.

En el primer modelo cinético empírico que se exploró, se usó la forma funcional presentada por De Luna y col. (2013). Aunque este modelo es capaz de capturar cualitativamente la tendencia de la degradación de paracetamol, presenta irregularidades en las estimaciones de la función de velocidad (y por consecuencia de C_A) para concentraciones altas de Fe^{2+} y H_2O_2 , principalmente cuando ambas concentraciones corresponden a sus cotas superiores.

El Modelo II propuesto, consiste en la combinación lineal de dos exponenciales para estimar el valor de la función de degradación. Este modelo permite obtener los valores de $k(C_B, C_C)$ más cercanos a los valores de k que se obtienen al realizar las regresiones experimento por experimento. Esto a su vez, permite una mejor representación cualitativa de la evolución de la concentración del paracetamol durante el proceso de oxidación sono-Fenton.

Aunque los Modelos I y II describen cualitativamente bien el decaimiento de la concentración de paracetamol, el parámetro que determina cuál de ellos es más preciso para simular empíricamente el proceso de degradación de paracetamol en medio acuoso, es el error cuadrático total ECT. El Modelo I, presenta un ECT de 142.168, mientras que el Modelo II tiene un ECT de 112.574. Esta información es suficiente para determinar qué modelo conviene más para representar empíricamente la degradación del fármaco, siendo éste el Modelo II. Las representaciones gráficas de C_A con los Modelos I y II, así como la comparación de los valores de la función de degradación que se obtienen a partir de ambos modelos respecto a los generados por las regresiones individuales en cada experimento, son elementos que permiten confirmar y visualizar los resultados obtenidos a partir del error cuadrático total.

Capítulo 3

Estimación de Costos de Capital y Operación del Proceso de Oxidación Sono-Fenton

3.1 Introducción

En el problema de diseño de sistemas de tratamiento para la degradación de paracetamol mediante oxidación sono-Fenton, el factor económico es fundamental en la evaluación de la viabilidad de tal proceso. Disponer de técnicas eficientes para la degradación del fármaco puede no ser suficiente si la implementación de dichas tecnologías resulta poco conveniente en términos económicos. Por ello, es necesario contar con suficientes elementos que permitan realizar una estimación apropiada de los costos que involucra el proceso de tratamiento.

Contar con una buena estimación de costos del proceso de tratamiento de efluentes brinda la posibilidad de elegir la mejor opción entre las diversas alternativas de diseño disponibles. En este capítulo se presentan las expresiones inicialmente propuestas por Melin (2000) para la estimación de costos anuales de determinados procesos de oxidación avanzada. El uso correcto de dichas expresiones, se validó a partir de los resultados presentados en la revisión de Mahamuni y Adewuyi (2010), donde los autores realizaron una evaluación de los costos totales anuales de tratamiento para diferentes procesos de oxidación avanzada operando con un flujo de efluente definido.

Con la finalidad de obtener una estimación más precisa del costo total anual *CTA* del sistema de tratamiento que operaría con el proceso de oxidación sono-Fenton, se incluyeron las expresiones tomadas de Towler y Sinnott (2013) para el cálculo del costo del reactor, ya que, Melin (2000) y Mahamuni y Adewuyi (2010) únicamente consideran el costo de las unidades generadoras de ultrasonido pero no del reactor en donde se llevaría a cabo la reacción de oxidación. La estimación de los costos del sistema de tratamiento, está dada en función de variables como el volumen de reacción, flujo de efluente tratado, consumo de reactivo Fenton y consumo de electricidad.

Las expresiones presentadas en este capítulo para la evaluación del costo total anual del proceso de oxidación sono-Fenton, se incluyen en el modelo de programación no lineal para asistir la síntesis de sistemas de tratamiento para la degradación de paracetamol.

3.2 Costos de capital

Los costos de capital consideran la inversión requerida para la adquisición de los equipos. En el caso del proceso de oxidación sono-Fenton, son dos elementos principales en los que se debe invertir para la implementación del proceso, el reactor y las unidades generadoras de ultrasonido, que en conjunto conforman la unidad de tratamiento del sistema.

3.2.1 Costo de las unidades generadoras de ultrasonido

La inversión de capital involucra varios rubros además del costo de las unidades de ultrasonido, como los costos directos e indirectos de instalación, costos de ingeniería y cargos por contingencia, por mencionar algunos. En la Tabla 3.1 se muestra un desglose de la inversión de capital relativa a las unidades generadoras de ultrasonido.

El costo de las unidades de ultrasonido CP_{US} , se obtiene con la expresión (3.1) a partir del número de unidades de ultrasonido N_{US} , y el costo unitario de las mismas CU_{US} , siendo CU_{US} igual a 200,000 USD (Melin, 2000; Mahamuni and Adewuyi, 2010).

$$CP_{US} = CU_{US} \cdot N_{US} \quad (3.1)$$

Tabla 3.1. Costos de capital relativo a las unidades de ultrasonido^a
(Melin, 2000; Mahamuni and Adewuyi, 2010).

Concepto	Costo (USD)
Unidades de ultrasonido	CP_{US}
Tuberías, válvulas, gastos eléctricos (30%)	$0.3 CP_{US}$
Trabajo en sitio (10%)	$0.1 CP_{US}$
Subtotal	$1.4 CP_{US}$
Gastos generales y pagos a contratistas (15%)	COP_{US}
Ingeniería (15%)	CE_{US}
Contingencias (20%)	CCN_{US}
Capital total	CC_{US}

^aLos porcentajes son tomados de los datos de proveedores en el reporte del NWRI (National Water Research Institute, USA) Melin, 2000.

El número de unidades de ultrasonido N_{US} , del sistema de tratamiento se obtiene a partir de la expresión (3.2), donde ε_{US} dada en $W L^{-1}$, corresponde a la densidad de potencia requerida por las unidades de ultrasonido; E_{US} indica la potencia (W) suministrada por cada unidad de ultrasonido, y V representa el volumen de reacción dado en L. El término ε_{US} , es un dato

Capítulo 3

que se obtiene a partir de resultados experimentales reportados, dividiendo la potencia del sonicador entre el volumen de reacción empleados experimentalmente.

$$N_{US} = \left(\frac{\varepsilon_{US}}{E_{US}} \right) \cdot V \quad (3.2)$$

Los costos directos de instalación CI_{US} , incluyen el costo de las unidades generadoras de ultrasonido, costos de tuberías, válvulas, gastos eléctricos y de trabajo en sitio (por ej. limpieza, excavaciones, cimentación). El cálculo de este concepto depende fundamentalmente del costo de las unidades de ultrasonido CP_{US} , y se obtiene a partir de (3.3). Por otro lado, los costos indirectos de instalación COP_{US} , se refieren a los gastos generales y pagos a contratistas, y se calculan con la expresión (3.4).

$$CI_{US} = 1.4 \cdot CP_{US} \quad (3.3)$$

$$COP_{US} = 0.15 \cdot CI_{US} \quad (3.4)$$

Los costos de ingeniería CE_{US} , y cargos por contingencia CCN_{US} , referidos a las unidades de ultrasonido, se obtienen a partir de las expresiones (3.5) y (3.6), respectivamente.

$$CE_{US} = 0.15 \cdot (CI_{US} + COP_{US}) \quad (3.5)$$

$$CCN_{US} = 0.2 \cdot (CI_{US} + COP_{US} + CE_{US}) \quad (3.6)$$

Finalmente, la inversión total de capital para las unidades de ultrasonido CC_{US} , se puede estimar a partir de (3.7). Sin embargo, es necesario disponer de una expresión que permita realizar la estimación anualizada de este costo, para ello se incorpora un factor de anualización, FA. La expresión (3.8) permite calcular dicho factor de anualización para la inversión de capital de las unidades de ultrasonido, donde r se refiere a la tasa de interés anual que típicamente corresponde al 10%, y m representa el periodo de amortización, mismo que se ha establecido en este trabajo en 5 años. Así, el costo anualizado de las unidades de ultrasonido CCA_{US} , se obtiene de la relación (3.9).

$$CC_{US} = CI_{US} + COP_{US} + CE_{US} + CCN_{US} \quad (3.7)$$

$$FA = \frac{r(1+r)^m}{(1+r)^m - 1} \quad (3.8)$$

$$CCA_{US} = FA \cdot CC_{US} \quad (3.9)$$

3.2.2 Costo del reactor

Para la estimación de costos de capital referidos al reactor, se procede de manera similar que con las unidades de ultrasonido. La inversión para el reactor del sistema de tratamiento se compone del costo del reactor CP_R , costos directos CI_R e indirectos de instalación CO_R , costos de ingeniería y construcción CE_R , y cargos por contingencia CCN_R (Towler y Sinnott, 2013).

El costo del reactor se estima a partir de la ley de costos como se indica en la expresión (3.10), donde CF_R se refiere al cargo fijo, C_R corresponde al coeficiente de la ley de costos, y β_R es el exponente de dicha ley. En la Tabla 3.2 se indica el valor de las constantes que se emplean en (3.10) para la estimación preliminar del costo del reactor.

$$CP_R = CF_R + C_R \cdot (10^{-3}V)^{\beta_R} \quad (3.10)$$

Tabla 3.2. Constantes para estimación del costo de adquisición del reactor (Towler y Sinnott, 2013).

Equipo	Volumen	Tamaño		CF_R	C_R	β_R
		Mínimo	Máximo			
Reactor agitado	L	500	10^5	61,500	32,500	0.8

Los costos de instalación del reactor, CI_R , son estimados a partir de la relación (3.11), donde FC_R corresponde a un factor de costos directos e indirectos de instalación. El factor FC_R , se compone de varios elementos como lo indica la expresión (3.12), es decir, es un factor general de costos de instalación. El concepto y valor de cada factor que integra a FC_R , se muestra en la Tabla 3.3.

$$CI_R = FC_R \cdot CP_R \quad (3.11)$$

$$FC_R = (1 + f_p) + \left(\frac{f_{er} + f_{el} + f_{ic} + f_c + f_s + f_l}{f_m} \right) \quad (3.12)$$

Tabla 3.3. Factores típicos para la estimación de costos de capital (Towler y Sinnott, 2013).

Concepto	Factor de instalación para procesos fluidos
f_{er} Levantamiento de equipo	0.3
f_p Tuberías	0.8
f_{ic} Instrumentación y control	0.3
f_{el} Eléctrico	0.2
f_c Civil	0.3
f_s Estructuras	0.2
f_i Revestimiento y pintura	0.1
<hr/>	
f_m Factor de material	
Acero inoxidable 304	1.3

El costo que corresponde a la instalación del reactor fuera del límite de baterías del sistema CO_R , se calcula con (3.13), mientras que los costos de ingeniería CE_R , se estiman a partir de (3.14). Finalmente, los cargos por contingencia referidos al reactor CCN_R , se obtienen de (3.15).

$$CO_R = 0.3 \cdot CI_R \quad (3.13)$$

$$CE_R = 0.3 \cdot (CI_R + CO_R) \quad (3.14)$$

$$CCN_R = 0.1 \cdot (CI_R + CO_R) \quad (3.15)$$

La inversión total de capital para la compra e instalación del reactor en el sistema de tratamiento de efluentes CC_R , se calcula a partir de la relación (3.16). El costo anualizado de este equipo, se estima con la expresión (3.17), dónde FA corresponde al factor de anualización presentado en (3.8).

$$CC_R = CI_R + CO_R + CE_R + CCN_R \quad (3.16)$$

$$CCA_R = FA \cdot CC_R \quad (3.17)$$

3.3 Costos de operación

Los costos de operación y mantenimiento del sistema de tratamiento de efluentes que opera con la tecnología de oxidación sono-Fenton incluyen costos de mano de obra, costos por

reemplazo de piezas en las unidades de ultrasonido, costos de análisis de muestras de efluentes en laboratorio, costos del reactivo Fenton, y costos de la energía eléctrica suministrada al sistema (Mahamuni and Adewuyi, 2010).

3.3.1 Costos laborales

Los costos de mano de obra involucran los costos por muestreo de efluentes, costos generales, y costos específicos de operación y mantenimiento de la unidad de tratamiento. Las labores generales de operación y mantenimiento comprenden la supervisión y mantenimiento de los medidores de presión, paneles de control, fugas, entre otros, y se asume que el tiempo requerido para dichas actividades es $GLT = 312 \text{ h año}^{-1}$ (Melin, 2000; Mahamuni and Adewuyi, 2010).

Las labores específicas de operación y mantenimiento para sistemas que operan con una tecnología de oxidación avanzada, como lo es sono-Fenton, consisten en la inspección, reemplazo y reparación de las unidades de ultrasonido, para estas labores se considera un tiempo $SLT = 128 \text{ h año}^{-1}$ (Melin, 2000; Mahamuni and Adewuyi, 2010).

La frecuencia de muestreo SF, se recomienda de 3 muestras por semana, y el tiempo que demanda la actividad de muestreo ST, se asume de 1 h por muestra, es decir, se requiere de 3 h por semana para realizar el muestreo de efluentes. La expresión (3.18) permite calcular el tiempo de muestreo anual AST, dado en h año^{-1} , dónde FS indica al factor de servicio de la planta, es decir, el número de horas que el sistema operaría al año, que corresponden a $8,320 \text{ h año}^{-1}$. El valor de 168 que se indica en (3.18), es un factor de conversión que permite dar consistencia dimensional a la expresión.

$$AST = \frac{FS}{168} \cdot SF \cdot ST \quad (3.18)$$

El tiempo total anual requerido para labores en la planta LT (dado en h año^{-1}), se obtiene de la expresión (3.19). El costo de mano de obra CL, se asume igual a 80 USD h^{-1} , es decir, el costo total anual de mano de obra COL en la planta de tratamiento se estima de acuerdo con la relación (3.20). Como se puede observar, este costo no depende del tamaño del sistema de tratamiento.

$$LT = GLT + SLT + AST \quad (3.19)$$

$$COL = CL \cdot LT \quad (3.20)$$

3.3.2 Costo de análisis en el laboratorio

Los costos de análisis de muestras en el laboratorio COA, se basan en la frecuencia de muestreo, el tiempo requerido para realizar el análisis, y en el costo de los reactivos necesarios para llevar a cabo dicho análisis (Melin, 2000; Mahamuni and Adewuyi, 2010).

Se asume que el costo por hora para realizar el análisis de las muestras, considerando reactivos y mano de obra, es $CAN = 200 \text{ USD h}^{-1}$, y el tiempo requerido para realizar los análisis se asume de una hora por muestra. La expresión (3.21) permite estimar el costo anual de los análisis COA de las muestras de efluente en el laboratorio, donde AST se obtiene de acuerdo a (3.18).

$$COA = CAN \cdot AST \quad (3.21)$$

Este concepto (COA), al igual que los costos anuales de mano de obra, es invariable respecto al tamaño del sistema de tratamiento.

3.3.3 Costos por mantenimiento y reemplazo de piezas

El costo anual de mantenimiento de las unidades de ultrasonido CM_{US} , dado en USD año⁻¹, incluye el reemplazo de piezas como circuitos electrónicos o elementos transductores, y se asume que tiene un costo de 0.5% anual del costo de adquisición de las unidades de ultrasonido (Melin, 2000; Mahamuni and Adewuyi, 2010), como se indica en la expresión (3.22).

$$CM_{US} = 0.005 \cdot CP_{US} \quad (3.22)$$

El costo anual de mantenimiento del reactor CM_R , también en USD año⁻¹, corresponde al 3% anual del costo del mismo (Towler y Sinnott, 2013), como se muestra en (3.23).

$$CM_R = 0.03 \cdot CP_R \quad (3.23)$$

A partir de (3.22) y (3.23), se tiene que el costo total anual de mantenimiento de la unidad de tratamiento puede ser estimado de acuerdo con la expresión (3.24).

$$COM = CM_{US} + CM_R \quad (3.24)$$

3.3.4 Costo de energía eléctrica

El costo de energía eléctrica incluye el consumo de electricidad de las unidades de tratamiento y del agitador del reactor. Las relaciones (3.25) y (3.26) indican los consumos anuales de energía de ambos equipos.

$$AE_{US} = 10^{-3} \cdot FS \cdot EC_{US} \quad (3.25)$$

$$AE_R = 10^{-3} \cdot FS \cdot EC_R \quad (3.26)$$

Dónde:

FS = Factor de servicio, 8,320 h año⁻¹.

EC_{US} = Potencia de las unidades de ultrasonido, W.

EC_R = Potencia del agitador del reactor, W.

Los términos EC_{US} y EC_R se estiman a partir de (3.27) y (3.28), respectivamente.

$$EC_{US} = \varepsilon_{US} \cdot V \quad (3.27)$$

$$EC_R = \varepsilon_R \cdot V \quad (3.28)$$

Dónde:

ε_{US} = Densidad de potencia requerida para las unidades de ultrasonido, W L⁻¹.

ε_R = Densidad de potencia suministrada por el agitador del reactor, W L⁻¹.

V = Volumen de reacción, L.

Considerando un costo de electricidad CEL, de 0.08 USD kWh⁻¹, se tiene que el costo total anual de energía eléctrica consumida por el sistema de tratamiento, corresponde a la estimación que resulta de la expresión (3.29).

$$COE = CEL \cdot (AE_{US} + AE_R) \quad (3.29)$$

3.3.5 Costo del reactivo Fenton

Para la estimación del costo anual de los reactivos de Fe²⁺ y H₂O₂ requeridos para la oxidación sono-Fenton del paracetamol, es necesario conocer el precio de los reactivos, sus concentraciones en la unidad de tratamiento, y el flujo de efluente que será tratado en el sistema.

La fuente de Fe²⁺ en el proceso de oxidación, corresponde al sulfato ferroso heptahidratado, cuyo precio CU_{RB} , es considera de 15 USD ton⁻¹. Para el caso del peróxido de hidrógeno, se

Capítulo 3

cuenta en el mercado con soluciones de distintos porcentajes de H_2O_2 , en este caso se considera una solución al 50% en masa cuyo precio CU_{RC} , se supone en 0.82 USD kg^{-1} . El precio de ambos reactivos se han tomado del reporte de precios de ICIS (del inglés Independent Chemical Information Service, <http://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/>).

A partir de (3.30) y (3.31) es posible determinar el costo anual del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y de la solución de H_2O_2 al 50%, respectivamente.

$$CO_{RB} = CU_{RB} \cdot C_{RB} \cdot ta \quad (3.30)$$

$$CO_{RC} = CU_{RC} \cdot C_{RC} \cdot ta \quad (3.31)$$

Dónde:

C_{RB} = Consumo de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $kg L^{-1}$.

C_{RC} = Consumo de H_2O_2 al 50%, $kg L^{-1}$.

ta = Flujo anual de efluente a través de la unidad de tratamiento, $L \text{ año}^{-1}$.

Los consumos C_{RB} y C_{RC} se calculan a partir de las relaciones (3.32) y (3.33), respectivamente, siendo M_{RB} y M_{RC} las masas molares de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y H_2O_2 . El término x_C en la expresión (3.33) indica la fracción en masa de peróxido de hidrógeno presente en la solución comercial que se adquiere, en este caso, x_C es igual a 0.5. Los términos C_B y C_C corresponden a las concentraciones molares de Fe^{2+} y H_2O_2 bajo las cuales se realiza la oxidación del paracetamol.

$$C_{RB} = 10^{-6} M_{RB} C_B \quad (3.32)$$

$$C_{RC} = 10^{-6} M_{RC} \frac{C_C}{x_C} \quad (3.33)$$

El flujo anual de efluente que circula a través de la unidad de tratamiento se obtiene de (3.34), donde t , es el flujo dado en litros por minuto.

$$ta = 60 \cdot FS \cdot t \quad (3.34)$$

El costo total anual de reactivo Fenton, corresponde entonces a la suma de los costos de ambos reactivos ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y H_2O_2 al 50%), tal como se indica en la expresión (3.35).

$$COR = CO_{RB} + CO_{RC} \quad (3.35)$$

Cómo se puede notar, tanto los costos de reactivo Fenton, como de electricidad, y los costos por mantenimiento y reemplazo de piezas, son rubros que dependen directamente del tamaño y capacidad de operación del sistema de tratamiento de efluentes.

En la siguiente sección se presentan la expresión para la estimación del costo total anual del sistema de tratamiento que opera con la tecnología de oxidación sono-Fenton, integrada por todos los rubros que se presentaron en las Secciones 3.2 y 3.3.

3.4 Costo total anual del sistema de oxidación sono-Fenton

A partir de la estimación de la inversión de capital de las unidades de ultrasonido y del reactor, se tiene que el costo de capital total anualizado $CCTA$ de la unidad de tratamiento para la degradación de paracetamol con oxidación sono-Fenton corresponde a la suma de la inversión de ambos elementos, como se indica en la expresión (3.36).

$$CCTA = CCA_{US} + CCA_R \quad (3.36)$$

Por otra parte, la relación (3.37) permite realizar el cálculo del costo total anual de operación y mantenimiento, incorporando en ella los costos laborales, costos de análisis de muestras de efluentes, costos de mantenimiento, así como el reemplazo de piezas en la unidad de tratamiento, costos de electricidad, y costos del reactivo Fenton.

$$COTA = COL + COA + COM + COE + COR \quad (3.37)$$

Dados los costos de capital y de operación, se obtiene el costo total anual del sistema de tratamiento que opera con la tecnología de oxidación avanzada sono-Fenton de acuerdo con la expresión (3.38).

$$CTA = CCTA + COTA \quad (3.38)$$

En el Apéndice A se incluye el análisis dimensional de las expresiones aquí presentadas.

3.5 Conclusiones

La implementación de un sistema de tratamiento para la degradación de paracetamol que opere con la tecnología de oxidación sono-Fenton depende significativamente del factor económico. Por ello, es necesario disponer de expresiones y datos confiables que permitan realizar una estimación apropiada de los costos asociados a dicho proceso.

A medida que se considera un mayor número de elementos para realizar la estimación de costos del sistema de tratamiento, menor es la incertidumbre en la precisión del estimado, por lo cual, se debe realizar un esfuerzo por considerar la mayor cantidad de variables que involucra el proceso y con ello obtener una estimación de los costos de tratamiento lo más precisa posible.

Capítulo 4

Modelo de PNL para el Diseño de Sistemas de Tratamiento de Efluentes Contaminados con Paracetamol

4.1 Introducción

Los estudios reportados hasta el momento sobre la degradación de paracetamol se han limitado en gran parte a la determinación de condiciones bajo las cuales es posible lograr las tasas más altas de degradación y mineralización del fármaco, la determinación de productos intermedios generados durante la oxidación, y sólo en algunos casos, se reportan modelos y expresiones cinéticas que describen la degradación del paracetamol.

Un aspecto importante que no se considera en los trabajos actualmente reportados para la degradación de paracetamol, es la implementación de los procesos de oxidación avanzada en el diseño de sistemas de tratamiento. Es decir, existe una carencia en cuanto al desarrollo de metodologías para el diseño de sistemas de tratamiento que incorporen estos procesos de oxidación avanzada en la operación de la o las unidades de tratamiento del sistema. Esta situación resulta llamativa en el sentido de que la descarga de contaminantes de preocupación emergente como el paracetamol, puede llegar ser regulada en un futuro como lo establece la EPA (2008).

Por otra parte, como mencionó en el Capítulo 1, las estrategias que actualmente se siguen para realizar el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes pueden ser de naturaleza heurística, o bien, de modelado matemático. Cualquiera que sea el enfoque empleado, el objetivo consiste en obtener las soluciones más económicas para el diseño del sistema de tratamiento. Cada enfoque de diseño presenta ventajas y desventajas que se encuentran directamente relacionadas con la complejidad del problema que se aborda, como el número de corrientes efluentes, número de contaminantes presentes en cada corriente, número de unidades de tratamiento, complejidad del proceso con el que opera cada unidad de tratamiento, y número de posibles interconexiones dentro del sistema, entre otros.

Bajo este escenario, en este capítulo se desarrolla una metodología de diseño de sistemas de tratamiento que operan con la tecnología de oxidación avanzada sono-Fenton para la degradación de paracetamol presente en efluentes hospitalarios. La oxidación del paracetamol, es un proceso que depende fuertemente de las condiciones bajo las cuáles se

lleva a cabo, es decir, la tasa de degradación del fármaco está dada en función de las variables del proceso y por lo tanto no se puede considerar como un parámetro constante, como típicamente se asume en la literatura. En este contexto, la dificultad del diseño de sistemas de tratamiento que operen con la tecnología sono-Fenton aumenta, por tal motivo, en este trabajo se opta por un enfoque de modelado matemático como la estrategia más adecuada para realizar el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes para degradar paracetamol mediante oxidación sono-Fenton.

El problema de diseño de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol que operan con la tecnología de oxidación sono-Fenton, se describe formalmente en la Sección 4.2. Para el diseño óptimo de los sistemas de tratamiento se desarrolla un modelo de programación no lineal (PNL), denominado Modelo P, a partir de una superestructura definida (Hernández-Suárez y col., 2008), dicha superestructura se describe en la Sección 4.3.

En la Sección 4.4 se presenta el modelo de programación matemática desarrollado a partir de la superestructura descrita en la Sección 4.3 para el diseño óptimo de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol. Este modelo se compone de balances de agua y de paracetamol en cada elemento de la superestructura. Para el modelado de la unidad de tratamiento de oxidación sono-Fenton, se incorpora el modelo cinético empírico que se desarrolló en el Capítulo 2. El Modelo P incluye las expresiones que se presentaron en el Capítulo 3 para la estimación de costos de capital y de operación del proceso sono-Fenton.

En la Sección 4.5 se introduce un Modelo $P(f)$ para el diseño de sistemas con tratamiento total de efluentes. Por otra parte, en la Sección 4.6 se presenta un Modelo P1 para el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes que operan con flujo mínimo.

En la Sección 4.7 se propone una estrategia de solución para el Modelo P, y en la Sección 4.6 se presentan algunas conclusiones relevantes.

4.2 Planteamiento del problema de diseño óptimo de sistemas de tratamiento para la degradación de paracetamol

El problema de diseño óptimo de sistemas de tratamiento sono-Fenton de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol se establece formalmente de la siguiente manera.

Dados:

- Un conjunto de corrientes efluentes $I = \{i : i = 1, 2, \dots, n\}$, donde n es el número de corrientes contaminadas con paracetamol (A) que ingresan al sistema con concentraciones $C_{i,A}$, y flujos S_i , $i \in I$, conocidos.

- Un reactor sono-Fenton y un modelo cinético que describe con suficiente precisión el proceso de oxidación de paracetamol en dicho reactor dentro de intervalos de concentraciones de Fe^{2+} (C_B) y H_2O_2 (C_C) definidos.
- Un límite ambiental pre-establecido, $c_{e,A}^U$, para la concentración máxima permitida de paracetamol en el efluente descargado hacia el medio ambiente, $F_e = \sum_{i \in I} S_i$.

Se desea diseñar un sistema óptimo de tratamiento sono-Fenton de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol, determinando la estructura e interconectividad del sistema de tratamiento, el volumen de reacción, los flujos de las corrientes efluentes que se enviarán a tratamiento, la composición del efluente a tratar y las concentraciones de Fe^{2+} (C_B) y H_2O_2 (C_C) en el reactor sono-Fenton, de tal manera que se minimice el costo total anual (CTA) del sistema de tratamiento. Las suposiciones de este problema se enlistan a continuación.

- Se dispone de una superestructura que cuenta con una unidad de tratamiento que opera con la tecnología de oxidación sono-Fenton, y que además, brinda la posibilidad de reciclar una fracción α del efluente tratado.
- No hay pérdidas de flujo de agua durante el proceso de tratamiento de efluentes.
- Se considera que el paracetamol es el único contaminante presente en las corrientes efluentes que ingresan al sistema de tratamiento.

La superestructura a partir de la cual se desarrolla el modelo de programación matemática se ilustra y se describe en la siguiente sección.

4.3 Superestructura del sistema de tratamiento

Para el diseño óptimo de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol basado en un enfoque de modelado matemático, se utiliza la superestructura presentada por Hernández-Suárez y col. (2008), misma que se ilustra en la Figura 4.1. Esta superestructura incluye tantos divisores iniciales D_i , como número de corrientes efluentes $i \in I$ ingresen al sistema; incluye un mezclador M1 dónde se combinan los flujos f_i , $i \in I$ de las corrientes que deberán ser enviadas a tratamiento. Este sistema opera con una unidad de tratamiento UT, a la que ingresa un flujo t con una concentración de paracetamol cin_A , proveniente del mezclador M1. Posterior a la unidad de tratamiento, se dispone de un divisor de corriente DUT, que permite reciclar una fracción α del flujo efluente t que sale de la unidad de tratamiento con una concentración de paracetamol $cout_A$. La fracción α_e del flujo efluente tratado que no se recicla, así como los flujos $f_{i,e}$, $i \in I$ provenientes de los divisores iniciales del sistema, convergen en el mezclador M2, dónde la concentración final de

paracetamol $c_{e,A}$ en la corriente F_e que sale del sistema, debe ser menor o igual que el límite ambiental pre-establecido $c_{e,A}^U$.

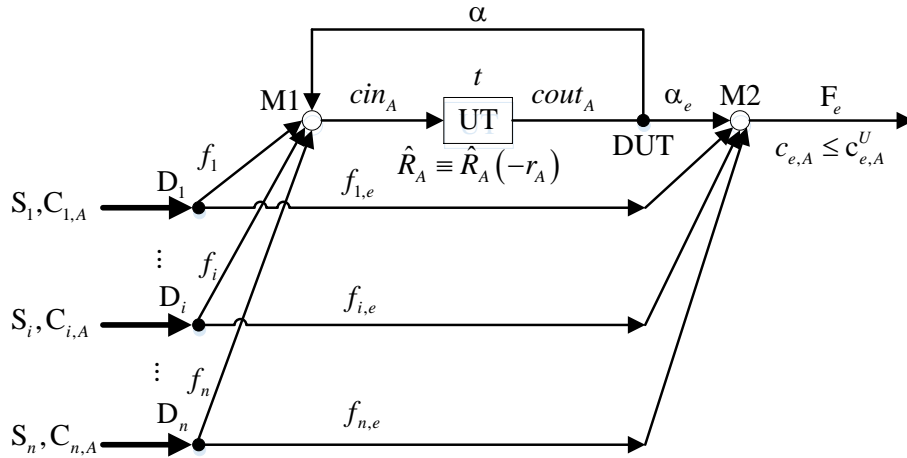


Figura 4.1. Superestructura del sistema de tratamiento con una unidad de tratamiento y una corriente de reciclo (Hernández-Suárez y col., 2008).

La superestructura presentada por Hernández-Suárez y col. (2008), permite que todas las corrientes efluentes que ingresan al sistema tengan la posibilidad de recibir un tratamiento total, parcial o nulo en la unidad de tratamiento. La tasa de degradación de paracetamol con la que operará la UT, definida como $\hat{R}_A \equiv (cin_A - cout_A) / cin_A$, no es una relación constante como típicamente se considera en la literatura, ya que para este caso, dependerá de la velocidad de degradación del paracetamol, $-r_A = k cout_A$, donde k es la función de degradación que depende directamente de las condiciones de operación del proceso, específicamente, de las concentraciones del reactivo Fenton (C_B, C_C) .

4.4 Modelo P para el diseño óptimo de sistemas de tratamiento de efluentes

A partir de la superestructura presentada por Hernández-Suárez y col. (2008), se desarrolla un modelo de programación no lineal para el diseño óptimo de sistemas de tratamiento sonofenton para la degradación de paracetamol presente en efluentes hospitalarios.

El modelo matemático desarrollado, Modelo P, comprende las expresiones (4.1) a (4.44), que incluyen balances de agua en los divisores iniciales de corrientes $D_i, i \in I$, balances de agua y de paracetamol en los mezcladores M1 y M2, y un balance de conservación de agua en el divisor DUT posterior a la unidad de tratamiento; incluye además, la expresión cinética

empírica que describe el decaimiento de la concentración de paracetamol en la unidad de tratamiento, así como las relaciones para la estimación de costos de capital y de operación del proceso de oxidación sono-Fenton; finalmente, el Modelo P incorpora cotas para algunas de las variables del sistema de tratamiento.

Con el propósito de obtener el diseño del sistema de tratamiento de efluentes capaz de reducir la concentración del paracetamol hasta un límite ambiental pre-establecido al menor costo, la función objetivo del Modelo P corresponde al costo total anual (CTA) del sistema de tratamiento, como se indica en (4.1).

Modelo P

Símbolos

UT	unidad de tratamiento
M1	mezclador precedente a la unidad de tratamiento
M2	mezclador precedente al punto de descarga
D_i	divisores iniciales de corrientes
DUT	divisor posterior a la unidad de tratamiento

Conjuntos

I $\{i : i \text{ es una corriente efluente}\}$

Índices

A	paracetamol
B	Fe^{2+}
C	H_2O_2
ℓ	punto de descarga
i	corriente efluente
L	índice de cota inferior de una variable de decisión
R	reactor del sistema
RB	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
RC	solución acuosa de H_2O_2
U	índice de cota superior de una variable de decisión
US	unidad de ultrasonido

Parámetros relativos a las corrientes efluentes

$C_{i,A}$	concentración de paracetamol en una corriente efluente ($\mu\text{g L}^{-1}$)
$c_{e,A}^U$	concentración máxima de contaminante permitida en el punto de descarga ($\mu\text{g L}^{-1}$)
S_i	flujo de la corriente efluente (L min^{-1})
F_e	flujo efluente total en el punto de descarga, $F_e = \sum_{i \in I} S_i$ (L min^{-1})
m_A^U	flujo másico de paracetamol que ingresa al sistema, $m_A^U = 10^{-3} \sum_{i \in I} S_i C_{i,A}$ (mg min^{-1})
Δm_A^L	carga másica mínima de paracetamol a remover en la unidad de tratamiento, $\Delta m_A^L = 10^{-3} \left(\sum_{i \in I} S_i C_{i,A} - \sum_{i \in I} S_i c_{e,A}^U \right)$ (mg min^{-1})

Capítulo 4

Parámetros de la función de velocidad de oxidación

- a_1, a_2 coeficientes de la función de velocidad degradación (min^{-1})
 b_1, b_2 exponentes de la función de velocidad de degradación ($\text{L mmol}_B^{-1}, \text{L mmol}_C^{-1}$)

Parámetros relativos a las especificaciones de los reactivos

- M_{RB} masa molar del sulfato ferroso heptahidratado $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mg mmol^{-1})
 M_{RC} masa molar del peróxido de hidrógeno H_2O_2 (mg mmol^{-1})
 x_C fracción másica de H_2O_2 en la solución comercial empleada

Parámetros relativos a las especificaciones de los equipos

- ε_{US} densidad de potencia requerida en la unidad de ultrasonido (W L^{-1})
 ε_R densidad de potencia suministrada por el agitador del reactor (W L^{-1})
 E_{US} potencia suministrada por una unidad de ultrasonido (W)
 E_R potencia del agitador del reactor (W)

Parámetros relativos a la operación del sistema

- FS factor de servicio ($\text{h de servicio año}^{-1}$)
GLT tiempo requerido por las unidades de ultrasonido para labores generales (h año^{-1})
SLT tiempo requerido para labores específicas de operación y mantenimiento en las unidades de ultrasonido (h año^{-1})
SF frecuencia de muestreo de efluentes ($\text{no. muestras semana}^{-1}$)
ST tiempo requerido para muestreo o análisis en laboratorio (h muestra^{-1})
AST tiempo anual requerido para el muestreo, $\text{AST} = \frac{\text{FS}}{168} \cdot \text{SF} \cdot \text{ST}$ (h año^{-1})
LT tiempo anual para labores, $\text{LT} = \text{GLT} + \text{SLT} + \text{AST}$ (h año^{-1})

Parámetros relativos a costos de capital del sistema

- β_R exponente de la ley de costos de capital
 C_R coeficiente de la ley de costos de capital ($\text{USD L}^{-\beta_R}$)
 CF_R cargo fijo del costo de capital del reactor (USD)
 CU_{US} costo unitario de la unidades de ultrasonido (USD)
 FC_R factor de costos de instalación del reactor
m periodo de amortización (año)

r	tasa anual de amortización (%)
FA	factor de anualización, $FA = \frac{r(1+r)^m}{(1+r)^m - 1}$ (año ⁻¹)

Parámetros relativos a costos de operación y mantenimiento (O&M) del sistema

CU_{RB}	costo unitario del sulfato ferroso heptahidratado $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (USD kg ⁻¹)
CU_{RC}	costo unitario de la solución al 50% P/P de H_2O_2 (USD kg ⁻¹)
CAN	costo de los análisis de laboratorio (USD h ⁻¹).
CEL	costo de la electricidad (USD kWh ⁻¹)
CL	costo de mano de obra (USD h ⁻¹)
COA	costo anual de los análisis de laboratorio, $COA = CAN \cdot AST$ (USD año ⁻¹)
COL	costo anual de mano de obra, $COL = CL \cdot LT$ (USD año ⁻¹)

Variables continuas positivas relativas a las corrientes efluentes dentro del sistema

$c_{e,A}$	concentración de paracetamol en el punto de descarga ($\mu\text{g L}^{-1}$)
cin_A	concentración de paracetamol a la entrada de la unidad de tratamiento ($\mu\text{g L}^{-1}$)
$cout_A$	concentración de paracetamol en la salida de la unidad de tratamiento ($\mu\text{g L}^{-1}$)
f_i	flujo de efluente enviado a la unidad de tratamiento (L min ⁻¹)
$f_{i,e}$	flujo de efluente desviado al punto de descarga (L min ⁻¹)
n	número de corrientes efluentes que ingresan al sistema de tratamiento
t	flujo de efluente que circula a través de la unidad de tratamiento (L min ⁻¹)
ta	flujo anual de efluente que circula a través de la unidad de tratamiento (L año ⁻¹)

Variables continuas relativas a las condiciones de operación del sistema

α	fracción del flujo tratado que es reciclado en la unidad de tratamiento
α_e	fracción del flujo tratado que es enviado al punto de descarga
Δm_A	carga másica de paracetamol degradada en la unidad de tratamiento (mg min ⁻¹)
C_B	concentración de Fe^{2+} en la unidad de tratamiento (mmol L ⁻¹)
C_C	concentración de H_2O_2 en la unidad de tratamiento (mmol L ⁻¹)
C_{RB}	consumo de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en la unidad de tratamiento (kg L ⁻¹)
C_{RC}	consumo de la solución de H_2O_2 en la unidad de tratamiento (kg L ⁻¹)
k	función de velocidad de oxidación del paracetamol (min ⁻¹)
$-r_A$	velocidad de oxidación del paracetamol ($\mu\text{g L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
\hat{R}_A	tasa de degradación de paracetamol (%)
V	volumen de reacción (L)

Capítulo 4

Variables continuas no negativas relativas a los costos del sistema de tratamiento

AE_R	consumo anual de energía del agitador del reactor (kWh año ⁻¹)
AE_{US}	consumo anual de energía de las unidades de ultrasonido (kWh año ⁻¹)
CC_R	inversión de capital para el reactor (USD)
CC_{US}	inversión de capital para las unidades de ultrasonido (USD)
CCA_R	costo de capital anualizado del reactor (USD año ⁻¹)
CCA_{US}	costo de capital anualizado de las unidades de ultrasonido (USD año ⁻¹)
CCN_R	cargos por contingencias en el reactor (USD)
CCN_{US}	cargos por contingencia en las unidades de ultrasonido (USD)
CE_R	costo de ingeniería del reactor (USD)
CE_{US}	costo de ingeniería de las unidades de ultrasonido (USD)
CI_R	costo directo de instalación del reactor (USD)
CI_{US}	costo directo de instalación de las unidades de ultrasonido (USD)
CM_R	costo anual de mantenimiento del reactor (USD año ⁻¹)
CM_{US}	costo anual por reemplazo de piezas en las unidades de ultrasonido (USD año ⁻¹)
CO_R	gastos fuera del límite de baterías para la instalación del reactor (USD)
CO_{RB}	costo anual del FeSO ₄ ·7H ₂ O (USD año ⁻¹)
CO_{RC}	costo anual de la solución de H ₂ O ₂ (USD año ⁻¹)
COE	costo anual de la electricidad (USD año ⁻¹)
COM	costo anual de mantenimiento del reactor y las unidades de ultrasonido (USD año ⁻¹)
COP_{US}	gastos generales y pagos a contratistas para la instalación de las unidades de ultrasonido (USD)
COR	costo anual del reactivo Fenton (USD año ⁻¹)
CP_R	precio del reactor (USD)
CP_{US}	precio unitario de las unidades de ultrasonido (USD)
EC_R	potencia consumida por el agitador del reactor (W)
EC_{US}	potencia consumida por las unidades de ultrasonido (W)
N_{US}	número de unidades de ultrasonido requeridas
CTA	costo total anual del sistema (USD año ⁻¹)
$CCTA$	costo de capital total anual (USD año ⁻¹)
$COTA$	costo de O&M total anual (USD año ⁻¹)

Función objetivo

$$\text{Minimizar} \quad CTA \quad (4.1)$$

Restricciones del modelo

Balances de efluente en los divisores iniciales

$$f_i + f_{i,e} = S_i \quad i \in I \quad (4.2)$$

Balance de efluente en el mezclador precedente a la unidad de tratamiento

$$\sum_{i \in I} f_i + \alpha t = t \quad (4.3)$$

Balance de efluente en el mezclador precedente al punto de descarga

$$\sum_{i \in I} f_{i,e} + \alpha_e t = F_e \quad (4.4)$$

Balance de conservación de agua en el divisor posterior a la unidad de tratamiento

$$\alpha + \alpha_e = 1 \quad (4.5)$$

Balance de paracetamol en el mezclador precedente a la unidad de tratamiento

$$\sum_{i \in I} f_i C_{i,A} + \alpha t \text{ cout}_A = t \text{ cin}_A \quad (4.6)$$

Balance de paracetamol en el mezclador precedente al punto de descarga

$$\sum_{i \in I} f_{i,e} C_{i,A} + \alpha_e t \text{ cout}_A = F_e c_{e,A} \quad (4.7)$$

Modelado de la unidad de tratamiento

$$\Delta m_A = 10^{-3} \hat{R}_A t \text{ cin}_A \quad (4.8)$$

$$\hat{R}_A = \frac{\text{cin}_A - \text{cout}_A}{\text{cin}_A} \quad (4.9)$$

$$-r_A = k \text{ cout}_A \quad (4.10)$$

$$k = a_1 e^{b_1 C_B} + a_2 e^{b_2 C_C} \quad (4.11)$$

$$\frac{t}{V} \text{cin}_A - \frac{t}{V} \text{cout}_A + r_A = 0 \quad (4.12)$$

Capítulo 4

Restricciones de costos de capital

$$N_{US} = \left(\frac{\varepsilon_{US}}{E_{US}} \right) \cdot V \quad (4.13)$$

$$CP_{US} = N_{US} \cdot CU_{US} \quad (4.14)$$

$$CI_{US} = 1.4 \cdot CP_{US} \quad (4.15)$$

$$COP_{US} = 0.15 \cdot CI_{US} \quad (4.16)$$

$$CE_{US} = 0.15 \cdot (CI_{US} + COP_{US}) \quad (4.17)$$

$$CCN_{US} = 0.2 \cdot (CI_{US} + COP_{US} + CE_{US}) \quad (4.18)$$

$$CC_{US} = CI_{US} + COP_{US} + CE_{US} + CCN_{US} \quad (4.19)$$

$$CCA_{US} = FA \cdot CC_{US} \quad (4.20)$$

$$CP_R = CF_R + C_R \cdot (10^{-3} V)^{P_R} \quad (4.21)$$

$$CI_R = FC_R \cdot CP_R \quad (4.22)$$

$$CO_R = 0.3 \cdot CI_R \quad (4.23)$$

$$CE_R = 0.3 \cdot (CI_R + CO_R) \quad (4.24)$$

$$CCN_R = 0.1 \cdot (CI_R + CO_R) \quad (4.25)$$

$$CC_R = CI_R + CO_R + CE_R + CCN_R \quad (4.26)$$

$$CCA_R = FA \cdot CC_R \quad (4.27)$$

$$CCAT = CCA_{US} + CCA_R \quad (4.28)$$

Restricciones de costos de operación y mantenimiento (O&M)

$$CM_{US} = 0.005 \cdot CP_{US} \quad (4.29)$$

$$CM_R = 0.03 \cdot CP_R \quad (4.30)$$

$$COM = CM_{US} + CM_R \quad (4.31)$$

$$EC_{US} = \varepsilon_{US} \cdot V \quad (4.32)$$

$$AE_{US} = 10^{-3} \cdot FS \cdot EC_{US} \quad (4.33)$$

$$EC_R = \varepsilon_R \cdot V \quad (4.34)$$

$$AE_R = 10^{-3} \cdot FS \cdot EC_R \quad (4.35)$$

$$COE = CEL \cdot (AE_{US} + AE_R) \quad (4.36)$$

$$ta = 60 \cdot FS \cdot t \quad (4.37)$$

$$C_{RB} = 10^{-6} M_{RB} C_B \quad (4.38)$$

$$CO_{RB} = CU_{RB} \cdot C_{RB} \cdot ta \quad (4.39)$$

$$C_{RC} = 10^{-6} M_{RC} \frac{C_C}{x_C} \quad (4.40)$$

$$CO_{RC} = CU_{RC} \cdot C_{RC} \cdot ta \quad (4.41)$$

$$COR = CO_{RB} + CO_{RC} \quad (4.42)$$

$$COTA = COL + COA + COM + COE + COR \quad (4.43)$$

$$CCTA + COTA = CTA \quad (4.44)$$

Cotas

$$0 \leq f_i, f_{i,e} \leq S_i \quad i \in I$$

$$c_B^L \leq c_B \leq c_B^U$$

$$0 \leq t \leq 1.5F_e$$

$$c_C^L \leq c_C \leq c_C^U$$

$$c_{e,A} \leq c_{e,A}^U$$

$$0 \leq \alpha, \alpha_e \leq 1$$

$$0 \leq \hat{R}_A \leq 1$$

$$V^L \leq V \leq V^U$$

$$0 \leq \Delta m_A^L \leq \Delta m_A \leq m_A^U$$

$$N_{US}^L \leq N_{US} \leq N_{US}^U$$

El Modelo P presenta no linealidades que se incluyen en las ecuaciones (4.3), (4.4), (4.6) a (4.12), (4.39) y (4.41). En consecuencia, este modelo de programación no lineal es no convexo y puede dar lugar a múltiples óptimos locales. El modelo de optimización P cuenta con $2n+45$ variables y $n+42$ restricciones, por lo tanto presenta $n+3$ grados de libertad.

Con el propósito de contar con una representación compacta del Modelo P, se introduce un vector $z \in \mathbb{R}^{2n+45}$ que contiene las variables del modelo, definido como $z = (f_1, \dots, f_n, f_{1,e}, \dots, f_{n,e}, \alpha, \alpha_e, c_{e,A}, cin_A, cout_A, \Delta m_A, C_B, C_C, C_{RB}, C_{RC}, k, -r_A, \hat{R}_A, t, ta, V, AE_R, AE_{US}, CC_R, CC_{US}, CCA_R, CCA_{US}, CCN_R, CCN_{US}, CE_R, CE_{US}, CI_R, CI_{US}, CM_R, CM_{US}, CO_R,$

Capítulo 4

CO_{RB} , CO_{RC} , COE , COM , COP_{US} , COR , CP_R , CP_{US} , EC_R , EC_{US} , N_{US} , CTA , $CCTA$, $COTA$). También, se define el conjunto factible del Modelo P, como $D \subseteq \mathbb{R}^{2n+45}$ tal que $D = \{z \in \mathbb{R}^{2n+45} : (4.2) - (4.44) \text{ se satisfacen}\}$. De esta manera, la representación compacta del Modelo P se representa de acuerdo con (4.45).

$$\begin{aligned} & \text{Min } CTA && (P) && (4.45) \\ & z \\ & \text{sujeto a } z \in D \subseteq \mathbb{R}^{2n+45} \end{aligned}$$

Asimismo, resulta conveniente definir el sub-problema de simulación $P(y)$ presentado en (4.46). En dicho problema, $y \in \mathbb{R}^{n+3}$ representa un vector cuyas entradas son $n+3$ variables que al asignarles un valor dado, reducen los grados de libertad del Modelo P de $n+3$ a cero; $\hat{y} \in \mathbb{R}^{n+42}$ representa un vector complementario que contiene el sub-conjunto de las variables del Modelo P que no se incluyen en y . Dadas las definiciones de y y \hat{y} , se tiene que dichos vectores constituyen una partición del vector $z = (y, \hat{y})$. El conjunto factible del problema $P(y)$ corresponde a $D1 \subseteq D$, definido como $D1 = \{\hat{y} \in \mathbb{R}^{n+42} : (4.2) - (4.44) \text{ se satisfacen}\}$.

$$\begin{aligned} & \text{Min } CTA && P(y) && (4.46) \\ & \hat{y} \\ & \text{sujeto a } \hat{y} \in D1 \subseteq \mathbb{R}^{n+42} \end{aligned}$$

Debido a que el arreglo tradicional de las plantas convencionales de tratamiento corresponde al tratamiento total de efluentes, en la Sección 4.5 se presenta un modelo para el diseño de sistemas con tratamiento total. Por otro lado, en la Sección 4.6 se presenta un modelo de PNL para el diseño de sistemas de tratamiento que operan con flujo mínimo, que corresponde a la estrategia típica de diseño reportada en la literatura en la que el costo total anual del sistema se supone directamente proporcional al flujo de efluente tratado.

4.5 Modelo $P(f)$ para el diseño de sistemas de tratamiento total de efluentes

Los sistemas convencionales de tratamiento de efluentes usualmente proporcionan un tratamiento total a las corrientes efluentes que ingresan al sistema. En ese contexto, se indica en (4.47) el Modelo $P(f)$ que representa una variante reducida del Modelo P, la cual obliga a enviar a tratamiento el flujo total de las corrientes efluentes. En el Modelo $P(f)$, $f \in \mathbb{R}^n$ representa un vector definido como $f = (f_1, f_2, \dots, f_n)$, es decir, f contiene los flujos de

efluentes que son enviados a la unidad de tratamiento; $\hat{f} \in \mathbb{R}^{45}$ representa un vector complementario que contiene el sub-conjunto de las variables del Modelo P que no se incluyen en f . Dadas las definiciones de f y \hat{f} , se tiene que $z = (f, \hat{f})$. El conjunto factible del problema P(f) corresponde a $D2 \subseteq D$, definido como $D2 = \{\hat{f} \in \mathbb{R}^{n+45} : (4.2) - (4.44) \text{ se satisfacen}\}$. El sub-problema de diseño con tratamiento total de efluentes consiste en resolver el Modelo P($f = S$), con $S \in \mathbb{R}^n$ dado por $S = \{S_1, S_2, \dots, S_n\}$.

$$\begin{aligned} & \text{Min } CTA && P(f) && (4.47) \\ & \hat{f} \\ & \text{sujeto a } \hat{f} \in D2 \subseteq \mathbb{R}^{n+45} \end{aligned}$$

4.6 Modelo P1 para el diseño de sistemas con flujo mínimo a tratamiento

La minimización del flujo de efluente enviado a tratamiento es una estrategia de diseño ampliamente usada en la literatura que supone de manera aproximada que el costo total anual del sistema de tratamiento es directamente proporcional al flujo de efluente tratado. En este sentido, se presenta el Modelo P1 indicado en (4.48). Dicho modelo considera el conjunto de variables incluidas en el vector $z \in \mathbb{R}^{2n+45}$ y el conjunto factible para este caso, coincide con el conjunto factible definido para el Modelo P, es decir, $D \subseteq \mathbb{R}^{2n+45}$. Nótese que el Modelo P1 difiere del Modelo P únicamente en la función objetivo, ya que, ambos modelos incluyen las mismas variables de decisión y en ambos casos, sus soluciones se encuentran en el mismo conjunto factible D.

$$\begin{aligned} & \text{Min } t && (P1) && (4.49) \\ & z \\ & \text{sujeto a } z \in D \subseteq \mathbb{R}^{2n+45} \end{aligned}$$

4.7 Enfoque de solución del Modelo P

Dada la naturaleza no lineal no convexa del Modelo P para el diseño óptimo de sistemas de tratamiento sono-Fenton de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol, potencialmente se puede presentar multiplicidad de soluciones óptimas locales. Con la finalidad de explorar esta posibilidad, para la solución del Modelo P se propone utilizar la metodología de optimización con multi-arranque aleatorio utilizada por Nuñez-Serna y

Zamora (2016), en el contexto de la optimización del diseño de redes de intercambio de calor. La adaptación de esta metodología al problema de diseño óptimo abordado en esta tesis, se describe en la Figura 4.2. En la metodología de solución propuesta, se considera el número de unidades de ultrasonido N_{US} como variable continua, evitando así recurrir a técnicas de programación no lineal-entera mixta (PNL-EM).

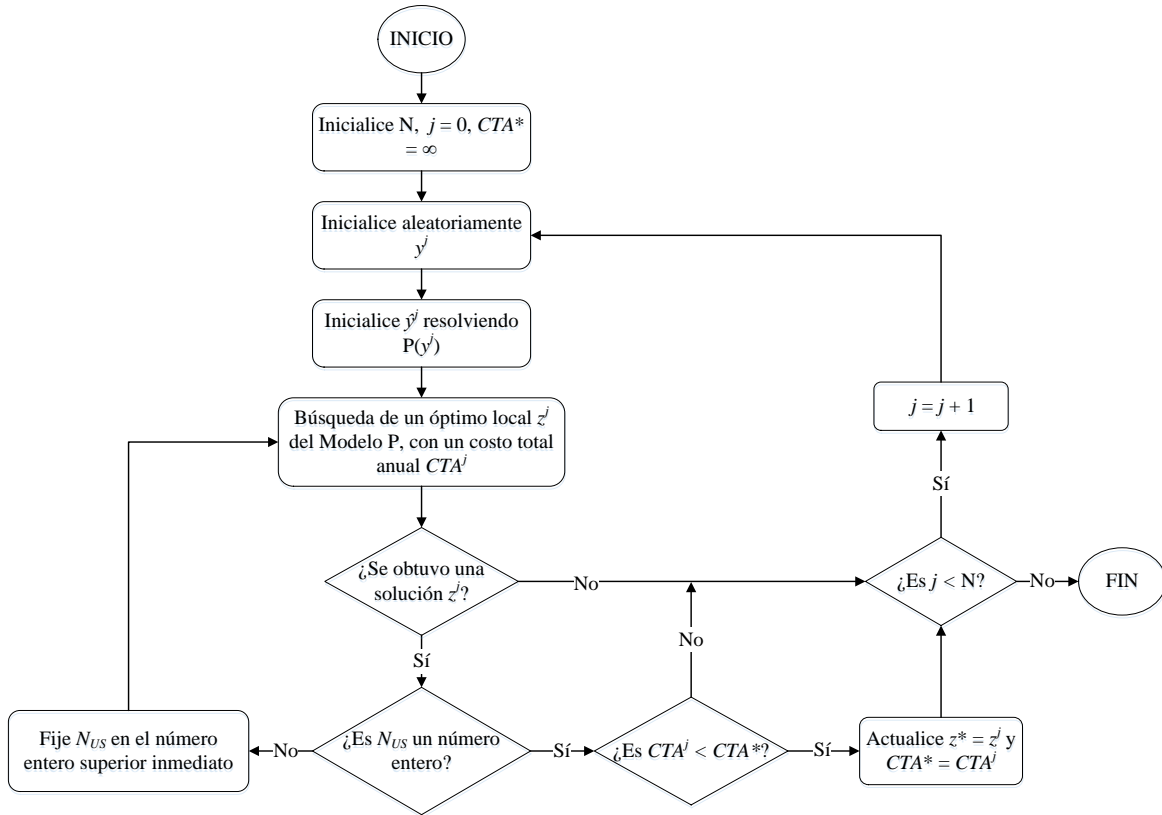


Figura 4.2. Metodología de solución del Modelo P

El algoritmo de solución del Modelo P representado en la Figura 4.2 comienza estableciendo valores iniciales para el número N de iteraciones a realizar, el contador j y el costo total anual CTA^* del mejor diseño disponible. Posteriormente, se inicializa aleatoriamente el vector y^j dentro de las cotas definidas para las $n+3$ variables que contiene dicho vector, y se resuelve el problema de simulación $P(y^j)$ para obtener valores de inicialización de las variables del vector \hat{y}^j . De esta manera, se obtiene un vector de inicialización $z^j = (y^j, \hat{y}^j)$ para intentar el desarrollo de un diseño factible del sistema de tratamiento a partir de la solución del Modelo P. Si el intento de solución del Modelo P resulta exitoso, se procede a garantizar que el valor del número de unidades de ultrasonido N_{US} corresponda a un número entero. Si la solución del Modelo P da por resultado un valor fraccionario, entonces se fija N_{US} en el valor

entero superior inmediato. Por ejemplo, un valor del número de unidades de ultrasonido de 5.2 deberá redondearse a 6. Con un grado menos de libertad en el Modelo P, éste se vuelve a resolver actualizando el óptimo local z^j que corresponde con el valor entero de N_{US} . Los valores de diseño del sistema de tratamiento con el menor costo total anual CTA^* son almacenados en el vector z^* . El algoritmo de solución propuesto se detiene cuando se ha alcanzado el número de iteraciones establecidas en la inicialización.

4.8 Conclusiones

En este capítulo se desarrolló una metodología de diseño óptimo de sistemas de tratamiento de oxidación sono-Fenton para la degradación de paracetamol presente en efluentes hospitalarios. A partir de una superestructura definida (Hernández-Suárez y col., 2008), se desarrolló un modelo de programación no lineal P, para la síntesis y diseño óptimo de sistemas de tratamiento sono-Fenton. El Modelo P incorpora expresiones empíricas que describen con suficiente precisión el abatimiento de la concentración del fármaco en función de las concentraciones de hierro II y peróxido de hidrógeno; asimismo, incluye las expresiones que permiten estimar los costos de capital y de operación asociados a la tecnología de tratamiento sono-Fenton. Se presentaron dos modelos de PNL para el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes empleando estrategias típicas de tratamiento. Por un lado, el Modelo P(f) permite realizar el diseño de sistemas con tratamiento total, y por otra parte, se presenta el Modelo P1 para el diseño de sistemas de tratamiento con flujo mínimo. Se introdujo una estrategia sistemática de solución que permite resolver el Modelo P considerando todas las variables de decisión como variables continuas; además, el algoritmo permite determinar la presencia de múltiples soluciones óptimas locales que pudieran derivarse de la no linealidad y no convexidad del Modelo P.

La versatilidad del Modelo P y la aplicación de los Modelos P(f) y P1, se ilustran mediante la solución de un caso de estudio en el Capítulo 5.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5.1 Introducción

El modelo de programación no lineal, Modelo P, para el diseño óptimo de sistemas de tratamiento de oxidación sono-Fenton para la degradación de paracetamol en efluentes hospitalarios, se desarrolló en el Capítulo 4. Este modelo incorpora la expresión cinética empírica que se obtuvo en el Capítulo 2, así como las expresiones que se presentaron en el Capítulo 3 para la estimación de costos de capital y de operación asociados al proceso sono-Fenton.

En este capítulo se aborda un caso de estudio que consiste en el diseño de un sistema de tratamiento sono-Fenton para reducir la concentración de paracetamol hasta un límite ambiental pre-establecido en un conjunto de siete corrientes efluentes generadas dentro de las instalaciones de un complejo hospitalario. En la Sección 5.2 se describen las características de las corrientes efluentes del caso de estudio planteado, se especifica la concentración máxima permitida de paracetamol en el efluente a la descarga del sistema, y se proporcionan los valores de los parámetros de costos mencionados en el Capítulo 3.

En la Sección 5.3 se ilustran dos diseños preliminares de referencia, desarrollados con una estrategia de tratamiento total de las corrientes efluentes. Para generar estos diseños se exploran dos alternativas, la primera de ellas consiste en suponer heurísticamente valores “razonables” de la concentración de reactivo Fenton en el reactor, y del número de unidades de ultrasonido, de tal manera que pueda desarrollarse un diseño que satisfaga las restricciones del caso de estudio. El segundo diseño de referencia con tratamiento total de efluentes, se desarrolla resolviendo el modelo de programación matemática $P(f=S)$. Esta última ruta deberá generar el diseño del sistema con tratamiento total más económico para el caso de estudio que se aborda. De manera análoga, en la Sección 5.4 se desarrolla un tercer diseño preliminar de referencia, el cual se obtiene con una estrategia diferente de diseño que favorece el tratamiento mínimo de efluentes, el cual corresponde al esquema tradicional empleado en la literatura para la síntesis de sistemas de tratamiento de efluentes que supone que el costo total anual del sistema (CTA) es aproximadamente proporcional al flujo de efluente tratado. Para obtener este diseño de referencia de flujo mínimo, se resuelve el Modelo P1 que se definió en la Sección 4.6. El sistema óptimo de tratamiento que presenta el menor costo total anual, se desarrolla en la Sección 5.5 resolviendo el modelo de optimización P definido en el Capítulo 4. Los tres modelos de programación matemática para

el diseño de sistemas de tratamiento, fueron implementados y resueltos en el ambiente GAMS-CONOPT2. La Sección 5.6 compara las características principales que exhiben los cuatro diseños generados.

En las Secciones 5.7 y 5.8 se abordan dos estudios paramétricos que muestran el efecto que tienen sobre el costo total anual del sistema y la topología del mismo, el flujo de efluente que se envía a tratamiento, y la concentración límite de paracetamol establecida en la descarga del sistema. Finalmente, en la Sección 5.9 se presentan algunas conclusiones.

5.2 Caso de estudio

Se consideran siete corrientes efluentes provenientes de diferentes áreas de un complejo hospitalario, los flujos y concentraciones de paracetamol de las corrientes se muestran en la Tabla 5.1. Estos valores se han obtenido a partir del estudio de fuentes bibliográficas que reportan datos de flujos diarios de efluentes en instalaciones hospitalarias de capacidad media, aproximadamente 500 camas, y concentraciones típicas de paracetamol presente en las corrientes efluentes (Lin y Tsai, 2009; Verlicchi y col., 2012; Mendoza y col., 2015; Oliveira y col., 2015). El objetivo consiste en diseñar un sistema de tratamiento de oxidación sono-Fenton capaz de reducir la concentración de paracetamol presente en los efluentes hospitalarios hasta una concentración máxima permitida en la descarga del sistema $c_{e,A}^U = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, con un costo total anual CTA mínimo.

Tabla 5.1. Datos de las corrientes efluentes del caso de estudio.

Corriente Efluente	S_i (L min ⁻¹)	$C_{i,A}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1	46.8	207.2
2	55.5	62.3
3	27.8	285.1
4	32.8	173.2
5	56.7	329.6
6	29.5	143.2
7	63	374.3

Los parámetros requeridos para el cálculo de costos de capital y de operación del sistema de tratamiento se presentan en la Tabla 5.2. Los intervalos de concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 en el reactor de oxidación para los cuales son válidas las expresiones cinéticas empíricas usadas, son $C_B \in [0.7, 13.8]$ mmol L⁻¹ y $C_C \in [6.9, 27.8]$ mmol L⁻¹, respectivamente. Ya que no se dispone de información sobre la evolución de las concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 durante la oxidación de paracetamol que permita estimar sus concentraciones en la alimentación del reactor, los costos del sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y de la solución

Capítulo 5

comercial adquirida de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 al 50%), son estimados a partir de las concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 en el seno del reactor, es decir, C_B y C_C .

La aplicación de las expresiones para la estimación de los costos de capital y algunos costos de operación del sistema, se encuentra limitado principalmente por el volumen del reactor, el cual debe ubicarse en el intervalo $V \in [500, 10^5]$ L, como se indica en la Tabla 3.2. Por otro lado, de acuerdo con la expresión (3.2), y aproximando el volumen del reactor igual al volumen de reacción, el número de unidades de ultrasonido N_{US} en el sistema de tratamiento queda indirectamente acotado en el intervalo $N_{US} \in [3.825, 765]$. Sin embargo, dado que N_{US} debe asumir un valor entero, su cota inferior se establece en $N_{US}^L = 4$, que corresponde a un volumen $V^L = 522.876$ L. Para el caso de la cota superior de N_{US} , considerar un valor de 765 unidades de ultrasonido resulta excesivo; un valor más apropiado para dicha cota es $N_{US}^U = 77$, que corresponde a un volumen $V^U = 10,065.36$ L.

Tabla 5.2. Parámetros para el cálculo de costos del proceso de oxidación sono-Fenton (Melin, 2000; Mahamuni y Adewuyi, 2010; Towler y Sinnott, 2013).

	Descripción	Valor
Especificaciones del equipo y reactivos	Densidad de corriente requerida por las unidades de ultrasonido, ϵ_{US} (W L ⁻¹)	122.4
	Potencia suministrada por una unidad de ultrasonido E_{US} (W)	16,000
	Densidad de corriente suministrada por el agitador del reactor, ϵ_R (W L ⁻¹)	0.02
	Masa molecular del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, M_{RB} (mg mmol ⁻¹)	278.05
	Masa molecular del H_2O_2 , M_{RC} (mg mmol ⁻¹)	34.0147
	Fracción masa de H_2O_2 presente en la solución comercial empleada, x_C	0.5
Parámetros para el cálculo de costos de operación	Costo del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, CU_{RB} (USD kg ⁻¹)	0.015
	Costo del H_2O_2 , CU_{RC} (USD kg ⁻¹)	0.82
	Costo de los análisis de laboratorio, CAN (USD h ⁻¹)	200
	Costo de electricidad, CEL (USD kWh ⁻¹)	0.08
	Costo laboral (USD h ⁻¹)	80
	Factor de servicio del sistema, FS (h año ⁻¹)	8,320
	Tiempo requerido para labores generales del sistema, GLT (h año ⁻¹)	312
	Tiempo requerido para mantenimiento específico del sistema, SLT (h año ⁻¹)	128
	Frecuencia de muestreo, SF (muestra semana ⁻¹)	3
Tiempo requerido para muestreo, ST (h muestra ⁻¹)	1	

Tabla 5.3. Parámetros para el cálculo de costos del proceso de oxidación sono-Fenton (Melin, 2000; Mahamuni y Adewuyi, 2010; Towler y Sinnott, 2013) (continuación).

Parámetros para el cálculo de costos de capital	Periodo de amortización, n (años)	5
	Tasa de amortización, r (%)	10
	Costo unitario de las unidades de ultrasonido, CU_{US} (USD)	200,000
	Cargo fijo de costo del reactor, CF_R (USD)	61,500
	Coefficiente de la ley de costos del reactor, C_R (USD L ^{-β_R})	32,500
	Exponente de la ley de costos del reactor, β_R	0.8
	Factor de costos para la instalación del reactor, FC_R	2.87692308

5.3 Sistemas preliminares de referencia con tratamiento total de efluentes

Los sistemas de tratamiento de efluentes actualmente instalados en los complejos hospitalarios que cuentan con esta posibilidad, usualmente presentan una configuración que brinda un tratamiento total a las corrientes efluentes generadas dentro de las instalaciones de la institución. Por ello, vale la pena desarrollar diseños de sistemas con tratamiento total de efluentes aplicados al caso de estudio presentado.

5.3.1 Diseño heurístico I

Un sistema que opera con tratamiento total del flujo efluente puede representar una solución de diseño factible. Sin embargo, para el caso de estudio abordado es necesario asignar valores a ciertas variables que permitan desarrollar un diseño preliminar del sistema con tratamiento total. Es preciso establecer un número suficiente de unidades de ultrasonido N_{US} , la fracción de reciclo α del efluente tratado, y las concentraciones del reactivo Fenton (C_B y C_C) en el reactor de oxidación.

Con la intención de favorecer soluciones factibles del caso de estudio, el número de unidades de ultrasonido se fijó en $N_{US} = 6$, valor que se encuentra ligeramente por arriba de su cota inferior $N_{US}^L = 4$. Por otro lado, el valor de α se determinó en cero a fin de no agregar complejidad en el diseño del sistema de tratamiento. Para el caso de las concentraciones de hierro II (C_B) y peróxido de hidrógeno (C_C), éstas se fijaron en un valor dentro de sus límites establecidos en $C_B = 8 \text{ mmol L}^{-1}$ y $C_C = 16 \text{ mmol L}^{-1}$. A partir de los valores dados para las variables mencionadas, se obtiene el diseño del sistema de tratamiento total que se muestra en la Figura 5.1, con un costo total anual CTA de 1,118,847.09 USD año⁻¹, que equivale a 7.18 USD m⁻³ de efluente que ingresa al sistema. Los resultados que integran la solución del diseño generado, denominado Diseño I, se desglosan en la Tabla 5.3. Los resultados

obtenidos permiten apreciar que el Diseño I generado heurísticamente representa una solución factible, pues cumple con todas las restricciones impuestas para el caso de estudio. Una observación derivada de los resultados presentados en la Figura 5.1 y en la Tabla 5.3 que vale la pena resaltar, es que a pesar de que el sistema de tratamiento del Diseño I cuenta con una tasa de degradación de 62.98%, considerada baja para el proceso de oxidación sono-Fenton, la concentración de paracetamol en la descarga del sistema se encuentra por debajo de la concentración límite pre-establecida en $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Esto sugiere la existencia de condiciones de operación para las cuales se podrían obtener diseños más económicos que presenten esta misma configuración de tratamiento total de efluentes.

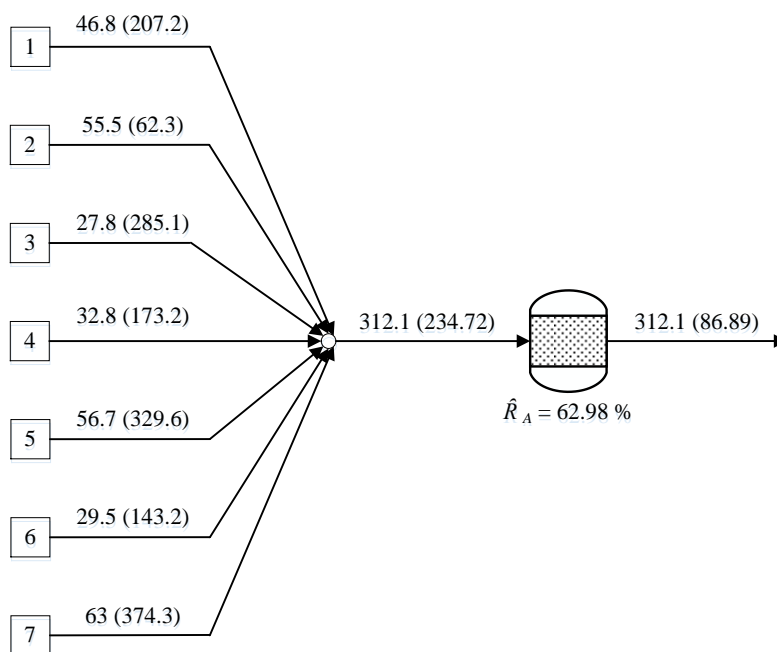


Figura 5.1. Diseño I: sistema factible con tratamiento total, $CTA = 1,118,847.09 \text{ USD año}^{-1}$.

En la Tabla 5.3 se puede observar que los costos de capital tienen un impacto mayor que los costos de operación y mantenimiento sobre el costo total anual del sistema de tratamiento. Dicho comportamiento invita a presuponer que en un sistema óptimo de tratamiento conviene reducir la inversión de capital, aunque ello pudiera implicar un incremento en los costos de operación del sistema. Independientemente del aporte que cada rubro de costos presenta sobre el costo total anual del sistema de tratamiento, vale la pena reconocer que ambos conceptos son elevados. Si se compara el costo de tratamiento del Diseño I de 7.18 USD m^{-3} con los costos típicos reportados en la literatura de los sistemas de tratamiento convencionales de efluentes municipales, que rondan los 0.56 USD m^{-3} (Pauwels y Verstraete, 2006), se puede notar que existe un incremento importante por el hecho de incluir tecnologías especializadas de tratamiento como la oxidación sono-Fenton para efluentes con características muy particulares, como los son los efluentes hospitalarios.

Tabla 5.4. Resultados del Diseño I del sistema con tratamiento total de la Figura 5.1.

	Descripción	Solución
Condiciones de operación del sistema	Flujo de efluente procesado en la unidad de tratamiento, t (L min ⁻¹)	312.1
	Concentración de paracetamol a la entrada del reactor, cin_A (μg L ⁻¹)	234.72
	Concentración de paracetamol a la salida del reactor, $cout_A$ (μg L ⁻¹)	86.89
	Concentración de paracetamol en la descarga del sistema, $c_{e,A}$ (μg L ⁻¹)	86.89
	Concentración de Fe ²⁺ en el reactor, C_B (mmol L ⁻¹)	8
	Concentración de H ₂ O ₂ en el reactor, C_C (mmol L ⁻¹)	16
	Función de velocidad de degradación, k (min ⁻¹)	0.6770
	Velocidad de degradación de paracetamol, $-r_A$ (μg min ⁻¹)	-58.8227
	Tasa de degradación de paracetamol, \hat{R}_A (%)	62.98
	Fracción de flujo tratado que es reciclado en la unidad de tratamiento, α	0
Carga másica de paracetamol degradado en el reactor, Δm_A (mg min ⁻¹)	46.14	
Variables asociadas a las unidades de ultrasonido	Número de unidades de ultrasonido, N_{US}	6
	Costo de las unidades de ultrasonido, CP_{US} (USD)	1,200,000
	Costos directos de instalación de las unidades de ultrasonido, CI_{US} (USD)	1,680,000
	Gastos generales y pagos a contratista asociados a las unidades de ultrasonido, COP_{US} (USD)	252,000
	Costo de ingeniería de las unidades de ultrasonido, CE_{US} (USD)	289,800
	Cargos por contingencia asociados a las unidades de ultrasonido, CCN_{US} (USD)	444,360
	Inversión total de capital para las unidades de ultrasonido, CC_{US} (USD)	2,666,160
	Costo anualizado de las unidades de ultrasonido, CCA_{US} (USD año ⁻¹)	703,326.29
	Costo anual de reemplazo de piezas en la unidades de ultrasonido, CM_{US} (USD año ⁻¹)	6,000
	Consumo de energía de las unidades de ultrasonido, EC_{US} (W)	96,000
	Consumo anual de energía por las unidades de ultrasonido, AE_{US} (kWh año ⁻¹)	798,720
	Densidad de consumo de energía de las unidades de ultrasonido (kWh m ⁻³)	0.5127
	Costo anual de consumo de electricidad de las unidades de ultrasonido (USD año ⁻¹)	63,897.6
Variables asociadas al reactor	Volumen del reactor, V (L)	784.31
	Costo del reactor, CP_R (USD)	88,259.33
	Costos directos de instalación del reactor, CI_R (USD)	253,915.30
	Costos fuera del límite de baterías para la instalación del reactor, CO_R (USD)	76,174.59
	Costo de ingeniería del reactor, CE_R (USD)	99,026.97
	Cargos por contingencia asociados al reactor, CCN_R (USD)	33,008.99
	Inversión total de capital para el reactor, CC_R (USD)	462,125.84
	Costo anualizado del reactor, CCA_R (USD año ⁻¹)	121,907.63
	Costo anual para el mantenimiento del reactor, CM_R (USD año ⁻¹)	2,647.78
Consumo de energía del agitador del reactor, EC_R (W)	15.69	

Tabla 5.3. Resultados del Diseño I del sistema con tratamiento total de la Figura 5.1 (continuación).

Variables asociadas al reactor	Consumo anual de energía del agitador del reactor, AE_R (kWh año ⁻¹)	130.51
	Densidad de consumo de energía del agitador del reactor (kWh m ⁻³)	0.001
	Costo anual de consumo de electricidad del agitador del reactor (USD año ⁻¹)	10.44
Variables asociadas a los reactivos	Consumo de FeSO ₄ ·7H ₂ O por metro cúbico de efluente tratado (kg m ⁻³)	2.224
	Consumo diario de FeSO ₄ ·7H ₂ O (kg día ⁻¹)	999.70
	Costo diario del FeSO ₄ ·7H ₂ O (USD día ⁻¹)	15.00
	Costo anual del FeSO ₄ ·7H ₂ O, CO_{RB} (USD año ⁻¹)	5,198.43
	Consumo de H ₂ O ₂ al 50% por metro cúbico de efluente tratado (kg m ⁻³)	1.088
	Consumo diario de H ₂ O ₂ al 50% (kg día ⁻¹)	489.18
	Costo diario de H ₂ O ₂ al 50% (USD día ⁻¹)	401.13
	Costo anual de H ₂ O ₂ al 50%, CO_{RC} (USD año ⁻¹)	139,058.91
Costos de operación y mantenimiento	Costo anual de los reactivos (FeSO ₄ ·7H ₂ O y H ₂ O ₂ al 50%), COR (USD año ⁻¹)	144,257.34
	Costo anual para mantenimiento del equipo (US y reactor), COM (USD año ⁻¹)	8,647.78
	Costo anual del consumo de electricidad del sistema, COE (USD año ⁻¹)	63,908.04
	Costo anual de los análisis a las muestras enviadas a laboratorio, COA (USD año ⁻¹)	29,714.29
	Costo anual de mano de obra, COL (USD año ⁻¹)	47,085.71
Totales	Costo total anual de operación, $COTA$ (USD año ⁻¹)	293,613.16
	Costo total anual de capital, $CCTA$ (USD año ⁻¹)	825,233.93
	Costo total anual del sistema de tratamiento, CTA (USD año ⁻¹)	1,118,847.09
	Costo de tratamiento por m ³ de efluente que ingresa al sistema de tratamiento (USD m ⁻³)	7.18

5.3.2 Diseño II desarrollado con el Modelo P(f=S)

El diseño de sistemas de referencia con tratamiento total de efluentes a partir del Modelo P(f=S), brinda la posibilidad de obtener diseños un costo total anual CTA mínimo. El diseño con tratamiento total de efluentes, obtenido a partir de la solución del Modelo P(f=S) aplicado al caso de estudio, se ilustra en la Figura 5.2. Este diseño preliminar de referencia, Diseño II, presenta un costo total anual de 772,307.93 USD año⁻¹, que corresponde a 4.96 USD m⁻³, aproximadamente. En la Tabla 5.4 se presenta un desglose detallado de los costos de tratamiento y las condiciones de operación de este segundo sistema de tratamiento preliminar de referencia con tratamiento total de efluentes.

Como se observa en los resultados obtenidos, el Diseño II del sistema de tratamiento total de efluentes, operaría con cuatro unidades de ultrasonido, dos menos que el Diseño I. Esta diferencia de sólo dos unidades de ultrasonido entre ambos diseños, puede parecer poco

significativa, sin embargo, permite un ahorro del 29.6% en los costos de capital del Diseño II, y a su vez, otorga una reducción en los costos de reactivos, de electricidad y de mantenimiento general de la unidad de tratamiento del sistema.

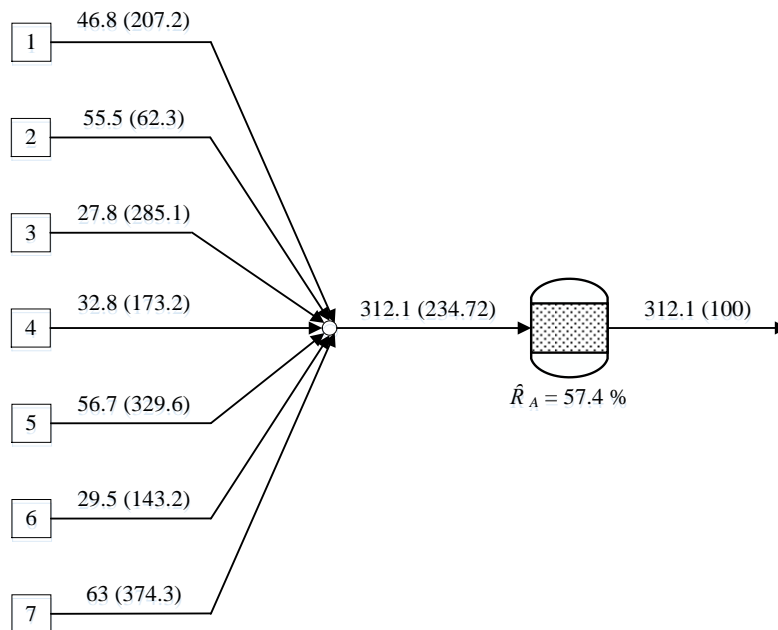


Figura 5.2. Diseño II: sistema con tratamiento total de menor CTA, $CTA = 772,307.93$ USD año⁻¹.

Tabla 5.5. Resultados del Diseño II del sistema con tratamiento total de la Figura 5.2.

	Descripción	Solución
Condiciones de operación del sistema	Flujo de efluente procesado en la unidad de tratamiento, t (L min ⁻¹)	312.1
	Concentración de paracetamol a la entrada del reactor, cin_A (μg L ⁻¹)	234.72
	Concentración de paracetamol a la salida del reactor, $cout_A$ (μg L ⁻¹)	100.00
	Concentración de paracetamol en la descarga del sistema, $c_{e,A}$ (μg L ⁻¹)	100.00
	Concentración de Fe ²⁺ en el reactor, C_B (mmol L ⁻¹)	9.1645
	Concentración de H ₂ O ₂ en el reactor, C_C (mmol L ⁻¹)	6.9
	Función de velocidad de degradación, k (min ⁻¹)	0.8041
	Velocidad de degradación de paracetamol, $-r_A$ (μg min ⁻¹)	-80.4110
	Tasa de degradación de paracetamol, \hat{R}_A (%)	57.40
	Fracción de flujo tratado que es reciclado en la unidad de tratamiento, α	0
	Carga másica de paracetamol degradado en el reactor, Δm_A (mg min ⁻¹)	42.04

Tabla 5.5. Resultados del Diseño II del sistema con tratamiento total de la Figura 5.2 (continuación).

Variables asociadas a las unidades de ultrasonido	Número de unidades de ultrasonido, N_{US}	4
	Costo de las unidades de ultrasonido, CP_{US} (USD)	800,000
	Costos directos de instalación de las unidades de ultrasonido, CI_{US} (USD)	1,120,000
	Gastos generales y pagos a contratista asociados a las unidades de ultrasonido, COP_{US} (USD)	168,000
	Costo de ingeniería de las unidades de ultrasonido, CE_{US} (USD)	193,200
	Cargos por contingencia asociados a las unidades de ultrasonido, CCN_{US} (USD)	296,240
	Inversión total de capital para las unidades de ultrasonido, CC_{US} (USD)	1,777,440
	Costo anualizado de las unidades de ultrasonido, CCA_{US} (USD año ⁻¹)	468,884.19
	Costo anual de reemplazo de piezas en la unidades de ultrasonido, CM_{US} (USD año ⁻¹)	4,000
	Consumo de energía de las unidades de ultrasonido, EC_{US} (W)	64,000
	Consumo anual de energía por las unidades de ultrasonido, AE_{US} (kWh año ⁻¹)	532,480
	Densidad de consumo de energía de las unidades de ultrasonido (kWh m ⁻³)	3.418
	Costo anual de consumo de electricidad de las unidades de ultrasonido (USD año ⁻¹)	42,598.4
	Variables asociadas al reactor	Volumen del reactor, V (L)
Costo del reactor, CP_R (USD)		80,846.49
Costos directos de instalación del reactor, CI_R (USD)		232,589.14
Costos fuera del límite de baterías para la instalación del reactor, CO_R (USD)		69,776.74
Costo de ingeniería del reactor, CE_R (USD)		90,709.76
Cargos por contingencia asociados al reactor, CCN_R (USD)		30,236.59
Inversión total de capital para el reactor, CC_R (USD)		423,312.23
Costo anualizado del reactor, CCA_R (USD año ⁻¹)		111,668.70
Costo anual para el mantenimiento del reactor, CM_R (USD año ⁻¹)		2,425.39
Consumo de energía del agitador del reactor, EC_R (W)		10.46
Consumo anual de energía del agitador del reactor, AE_R (kWh año ⁻¹)		87.01
Densidad de consumo de energía del agitador del reactor (kWh m ⁻³)		0.001
Costo anual de consumo de electricidad del agitador del reactor (USD año ⁻¹)	6.96	
Variables asociadas a los reactivos	Consumo de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ por metro cúbico de efluente tratado (kg m ⁻³)	2.548
	Consumo diario de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (kg día ⁻¹)	1,145.22
	Costo diario del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (USD día ⁻¹)	17.18
	Costo anual del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, CO_{RB} (USD año ⁻¹)	5,955.12
	Consumo de H_2O_2 al 50% por metro cúbico de efluente tratado (kg m ⁻³)	0.469
	Consumo diario de H_2O_2 al 50% (kg día ⁻¹)	210.96
	Costo diario de H_2O_2 al 50% (USD día ⁻¹)	172.99
	Costo anual de H_2O_2 al 50%, CO_{RC} (USD año ⁻¹)	59,969.15

Tabla 5.5. Resultados del Diseño II del sistema con tratamiento total de la Figura 5.2 (continuación).

Costos de operación y mantenimiento	Costo anual de los reactivos ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y H_2O_2 al 50%), COR (USD año ⁻¹)	65,924.28
	Costo anual para mantenimiento del equipo (US y reactor), COM (USD año ⁻¹)	6,425.39
	Costo anual del consumo de electricidad del sistema, COE (USD año ⁻¹)	42,605.36
	Costo anual de los análisis a las muestras enviadas a laboratorio, COA (USD año ⁻¹)	29,714.29
	Costo anual de mano de obra, COL (USD año ⁻¹)	47,085.71
Totales	Costo de operación total anual, $COTA$ (USD año ⁻¹)	191,755.03
	Costo de capital total anual, $CCTA$ (USD año ⁻¹)	580,552.89
	Costo total anual del sistema de tratamiento, CTA (USD año ⁻¹)	772,307.93
	Costo de tratamiento por m ³ de efluente que ingresa al sistema de tratamiento (USD m ⁻³)	4.96

De acuerdo con la optimización del Modelo P($f=S$), el sistema con tratamiento total de efluentes más económico se logra cuando la concentración de paracetamol a la salida del sistema corresponde al valor de la concentración máxima permitida para el fármaco en ese punto, es decir, $c_{e,A} = c_{e,A}^U = 100 \mu\text{g L}^{-1}$.

En la Tabla 5.4 se puede observar que las concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 se encuentran por debajo de sus cotas superiores. Esto sugiere que en cuanto al consumo de reactivos se refiere, puede existir una región de soluciones disponible para lograr mayores porcentajes de degradación de paracetamol. Al comparar las tasas de degradación \hat{R}_A de los Diseños I y II (62.98% y 57.4%, respectivamente), se observa una diferencia en sus valores que se encuentra ligada en forma directa con la concentración de paracetamol en la salida de la unidad de tratamiento $c_{out,A}$, como se indica en la ecuación (4.9), ya que en ambos casos la concentración de paracetamol en la entrada ($c_{in,A}$) es la misma para ambos diseños. Sin embargo, las concentraciones $c_{in,A}$ y $c_{out,A}$ no son las únicas variables de las que depende \hat{R}_A , ésta es función además, de otras variables como la concentración de reactivo Fenton empleado durante el proceso de oxidación (C_B y C_C), y del volumen de reacción V en el sistema de tratamiento, tal como se indica en (5.1). La deducción de (5.1) y otras expresiones útiles que muestran la relación entre las variables del sistema de tratamiento, se presenta en el Apéndice B.

$$\hat{R}_A = \frac{(a_1 e^{b_1 \cdot C_B} + a_2 e^{b_2 \cdot C_C}) V c_{out,A}}{t c_{in,A}} \quad (5.1)$$

Las velocidades de degradación de paracetamol en los sistemas de tratamiento de los Diseños I y II, son aproximadamente $-58.82 \mu\text{g min}^{-1}$ y $-80.41 \mu\text{g min}^{-1}$, respectivamente. Aunque la concentración de peróxido de hidrógeno C_C en el Diseño I supera por 9.1 mmol L^{-1} el valor de C_C del Diseño II, se puede notar que esta diferencia no es suficiente para mejorar la degradación del paracetamol en el sistema de tratamiento del Diseño I respecto al Diseño II. Por otro lado, la solución del Diseño II muestra una concentración de hierro II en el reactor $C_B = 9.16 \text{ mmol L}^{-1}$, mientras que el sistema de tratamiento del Diseño I operaría con una concentración $C_B = 8 \text{ mmol L}^{-1}$. Esta diferencia de 1.16 mmol L^{-1} en la concentración de Fe^{2+} en el reactor, es el factor que permite acelerar el proceso de oxidación del paracetamol en la unidad de tratamiento. Dicha situación permite corroborar que la velocidad de degradación del paracetamol depende en mayor medida de la concentración de Fe^{2+} , tal como se indicó en el Capítulo 2 al desarrollar el modelo cinético empírico.

Un incremento en la concentración de Fe^{2+} implica un mayor consumo de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y a su vez, un incremento en el costo anual del mismo. Sin embargo, el costo del sulfato ferroso heptahidratado contribuye en menor medida sobre el costo anual de operación que involucra a ambos reactivos (*COR*). Dicho de otro modo, el reactivo que permite aumentar la velocidad de oxidación del paracetamol, resulta ser también el más económico de los dos reactivos ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y H_2O_2 al 50%) requeridos en el proceso de degradación del fármaco con tratamiento sono-Fenton, lo cual favorece notablemente los costos de operación del sistema de tratamiento de efluentes.

5.4 Sistema preliminar de referencia con flujo mínimo a tratamiento

El diseño de sistemas de tratamiento de efluentes que operan con flujo mínimo, es una estrategia de amplio uso en la literatura científica que supone el costo total anual *CTA* del sistema directamente proporcional al flujo de efluente tratado. En este contexto, resulta interesante aplicar dicho enfoque de diseño para el caso de estudio abordado. En esta sección se ilustra el riesgo de trabajar bajo la premisa de que la minimización del flujo de efluente procesado en la unidad de tratamiento representa una opción económicamente atractiva que de manera directa minimiza el costo total anual del sistema. Se ilustra además, la utilidad y aplicación del Modelo P1 desarrollado para el diseño de sistemas de tratamiento con flujo mínimo.

La solución del Modelo P1 aplicado al caso de estudio abordado permite obtener el diseño, identificado como Diseño III, del sistema de tratamiento con flujo mínimo presentado en la Figura 5.3. Como se puede observar, bajo el enfoque de diseño con flujo mínimo enviado a tratamiento, se produce un diseño con un costo total anual de $10,473,743.16 \text{ USD año}^{-1}$, que equivale a 67.23 USD m^{-3} de efluente que ingresa al sistema de tratamiento. Hasta este punto, para el caso particular que se estudia, el Diseño III representa el sistema con el mayor costo total anual. Este diseño es 120 veces más costoso que un sistema convencional de tratamiento

de efluentes municipales. En la Tabla 5.6 se presenta el detalle de los resultados obtenidos de la solución del Modelo P1, y que conforman el Diseño III de tratamiento con flujo mínimo.

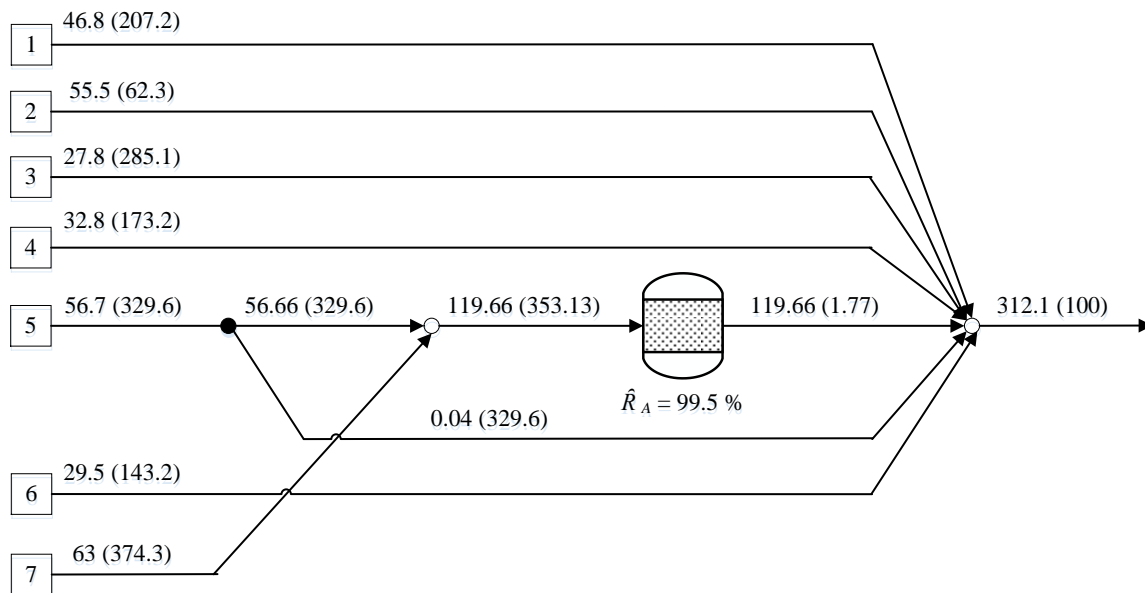


Figura 5.3. Diseño III: sistema de tratamiento con flujo mínimo, $CTA = 10,473,743.16$ USD año⁻¹.

La tasa de degradación de paracetamol que presenta el Diseño III alcanza un valor del 99.5% que permite tratar sólo un 38.3% del efluente total que ingresa al sistema de tratamiento. Se puede observar en la Figura 5.3 que cinco de las siete corrientes que conforman el sistema pueden ser enviadas totalmente al punto de descarga sin ningún tratamiento previo; dichas corrientes corresponden a S_1 , S_2 , S_3 , S_4 y S_6 . De la corriente S_5 , sólo una mínima fracción del flujo puede desviarse directamente hacia la descarga del sistema. Únicamente la corriente S_7 requiere ser totalmente tratada, nótese que esta corriente efluente corresponde a la que tiene una mayor concentración de paracetamol.

No se debe perder de vista que a cambio de tratar el flujo de efluente mínimo necesario para cumplir con las restricciones del caso de estudio, se incrementan significativamente los costos del sistema. Procesar un flujo de $119.66 \text{ L min}^{-1}$ en la unidad de tratamiento con una tasa de degradación \hat{R}_A del 99.5%, demanda un volumen de reacción muy alto, que a su vez, eleva el número de unidades de ultrasonido N_{US} hasta 77. Hacer uso de esta cantidad de unidades de ultrasonido conlleva a un aumento importante en el costo total anual del sistema. Considerar un CTA superior a 10 millones de dólares anuales, resulta alarmante para la economía de cualquier institución que requiriera instalar un sistema de tratamiento de este tipo. A partir de los resultados del Diseño III, minimizar el flujo de efluente tratado, no representa una estrategia de diseño adecuada para el caso de estudio abordado, ya que lejos de reducir el CTA del sistema, lo encarece de manera importante.

Tabla 5.6. Resultados del Diseño III del sistema con flujo mínimo a tratamiento de la Figura 5.3.

	Descripción	Solución
Condiciones de operación del sistema	Flujo de efluente procesado en la unidad de tratamiento, t (L min ⁻¹)	119.66
	Concentración de paracetamol a la entrada del reactor, cin_A (μg L ⁻¹)	353.13
	Concentración de paracetamol a la salida del reactor, $cout_A$ (μg L ⁻¹)	1.77
	Concentración de paracetamol en la descarga del sistema, $c_{e,A}$ (μg L ⁻¹)	100.00
	Concentración de Fe ²⁺ en el reactor, C_B (mmol L ⁻¹)	13.8
	Concentración de H ₂ O ₂ en el reactor, C_C (mmol L ⁻¹)	27.8
	Función de velocidad de degradación, k (min ⁻¹)	2.3661
	Velocidad de degradación de paracetamol, $-r_A$ (μg min ⁻¹)	-4.1772
	Tasa de degradación de paracetamol, \hat{R}_A (%)	99.50
	Fración de flujo tratado que es reciclado en la unidad de tratamiento, α	0
	Carga másica de paracetamol degradado en el reactor, Δm_A (mg min ⁻¹)	42.04
Variables asociadas a las unidades de ultrasonido	Número de unidades de ultrasonido, N_{US}	77
	Costo de las unidades de ultrasonido, CP_{US} (USD)	15,400,000
	Costos directos de instalación de las unidades de ultrasonido, CI_{US} (USD)	21,560,000
	Gastos generales y pagos a contratista asociados a las unidades de ultrasonido, COP_{US} (USD)	3,234,000
	Costo de ingeniería de las unidades de ultrasonido, CE_{US} (USD)	3,719,100
	Cargos por contingencia asociados a las unidades de ultrasonido, CCN_{US} (USD)	5,702,620
	Inversión total de capital para las unidades de ultrasonido, CC_{US} (USD)	34,215,720
	Costo anualizado de las unidades de ultrasonido, CCA_{US} (USD año ⁻¹)	9,026,020.74
	Costo anual de reemplazo de piezas en la unidades de ultrasonido, CM_{US} (USD año ⁻¹)	77,000
	Consumo de energía de las unidades de ultrasonido, EC_{US} (W)	1,232,000
	Consumo anual de energía por las unidades de ultrasonido, AE_{US} (kWh año ⁻¹)	10,250,240
Densidad de consumo de energía de las unidades de ultrasonido (kWh m ⁻³)	171.596	
Costo anual de consumo de electricidad de las unidades de ultrasonido (USD año ⁻¹)	820,019.2	
Variables asociadas al reactor	Volumen del reactor, V (L)	10,065.36
	Costo del reactor, CP_R (USD)	267,632.65
	Costos directos de instalación del reactor, CI_R (USD)	769,958.56
	Costos fuera del límite de baterías para la instalación del reactor, CO_R (USD)	230,987.57
	Costo de ingeniería del reactor, CE_R (USD)	300,283.84
	Cargos por contingencia asociados al reactor, CCN_R (USD)	100,094.61

Tabla 5.6. Resultados del Diseño III del sistema con flujo mínimo a tratamiento de la Figura 5.3 (continuación).

Variables asociadas al reactor	Inversión total de capital para el reactor, CC_R (USD)	1,401,324.57
	Costo anualizado del reactor, CCA_R (USD año ⁻¹)	369,665.89
	Costo anual para el mantenimiento del reactor, CM_R (USD año ⁻¹)	8,028.98
	Consumo de energía del agitador del reactor, EC_R (W)	201.31
	Consumo anual de energía del agitador del reactor, AE_R (kWh año ⁻¹)	1,674.88
	Densidad de consumo de energía del agitador del reactor (kWh m ⁻³)	0.028
	Costo anual de consumo de electricidad del agitador del reactor (USD año ⁻¹)	133.99
Variables asociadas a los reactivos	Consumo de FeSO ₄ ·7H ₂ O por metro cúbico de efluente tratado (kg m ⁻³)	3.837
	Consumo diario de FeSO ₄ ·7H ₂ O (kg día ⁻¹)	661.17
	Costo diario del FeSO ₄ ·7H ₂ O (USD día ⁻¹)	9.92
	Costo anual del FeSO ₄ ·7H ₂ O, CO_{RB} (USD año ⁻¹)	3,438.10
	Consumo de H ₂ O ₂ al 50% por metro cúbico de efluente tratado (kg m ⁻³)	1.891
	Consumo diario de H ₂ O ₂ al 50% (kg día ⁻¹)	325.88
	Costo diario de H ₂ O ₂ al 50% (USD día ⁻¹)	267.22
	Costo anual de H ₂ O ₂ al 50%, CO_{RC} (USD año ⁻¹)	92,636.25
Costos de operación y mantenimiento	Costo anual de los reactivos (FeSO ₄ ·7H ₂ O y H ₂ O ₂ al 50%), COR (USD año ⁻¹)	96,074.35
	Costo anual para mantenimiento del equipo (US y reactor), COM (USD año ⁻¹)	85,028.98
	Costo anual del consumo de electricidad del sistema, COE (USD año ⁻¹)	820,153.19
	Costo anual de los análisis a las muestras enviadas a laboratorio, COA (USD año ⁻¹)	29,714.29
	Costo anual de mano de obra, COL (USD año ⁻¹)	47,085.71
Totales	Costo de operación total anual, $COTA$ (USD año ⁻¹)	1,078,056.52
	Costo de capital total anual, $CCTA$ (USD año ⁻¹)	9,395,686.63
	Costo total anual del sistema de tratamiento, CTA (USD año ⁻¹)	10,473,743.16
	Costo de tratamiento por m ³ de efluente que ingresa al sistema de tratamiento (USD m ⁻³)	67.23

5.5 Sistema óptimo de tratamiento de efluentes

La tarea de diseño de sistemas de tratamiento sono-Fenton para la degradación de paracetamol presente en efluentes hospitalarios, ha mostrado hasta este punto que puede derivar en diseños con costos totales anuales superiores a los 10 millones de dólares anuales, dependiendo del enfoque de diseño que se emplee. Contar con la mayor cantidad posible de elementos que involucra la tecnología de tratamiento seleccionada, en términos de operación y evaluación de costos, reduce el riesgo de establecer premisas de trabajo poco apropiadas. Tal es el caso de suponer que el costo total anual del sistema de tratamiento (CTA) se reduce de manera proporcional con la minimización del flujo de efluente tratado.

Capítulo 5

En esta sección se aborda el diseño óptimo de sistemas de tratamiento sono-Fenton para efluentes contaminados con paracetamol, para el caso de estudio planteado en la Sección 5.2. Para ello, se resuelve el Modelo P que se desarrolló en la Sección 4.4. En este caso, el modelo presenta 10 grados de libertad. Para la determinación de la mejor solución de diseño, se siguió la metodología de inicialización aleatoria multi-arranque que se presentó en la Sección 4.7. Se establecieron 1,000 iteraciones y todas ellas convergieron a una misma solución. El diseño obtenido de la solución del Modelo P, Diseño IV, se presenta en la Figura 5.6. El costo total anual CTA de este diseño es de 736,320.57 USD año⁻¹, que equivale a 4.73 USD m⁻³ de efluente que ingresa al sistema de tratamiento. En la Tabla 5.7 se presentan para el Diseño óptimo IV, las condiciones de operación del sistema y un desglose de los rubros que conforman el costo total anual.

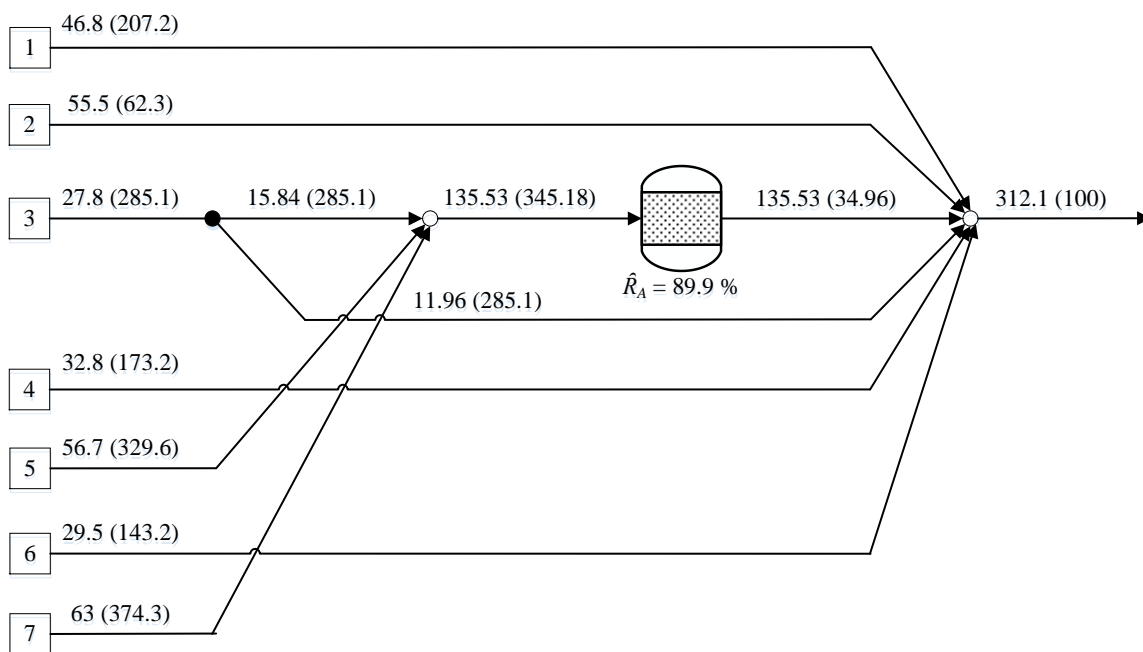


Figura 5.4. Diseño IV: Sistema óptimo de tratamiento, $CTA = 736,320.57$ USD año⁻¹.

La topología del sistema óptimo de tratamiento de la Figura 5.4 incluye las tres posibilidades que cada corriente efluente tiene para disponerse dentro del sistema, es decir, ser enviadas de forma total o parcial a la unidad de tratamiento, y desviarse directamente al punto de descarga. En este caso, para cumplir con la concentración máxima permitida de paracetamol de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ en la descarga del sistema, las corrientes S_3 , S_5 y S_7 deberán ser procesadas en la unidad de tratamiento, S_3 de manera parcial, y S_5 y S_7 de forma total. Las corrientes S_1 , S_2 , S_4 y S_6 pueden enviarse totalmente hacia la descarga del sistema de tratamiento.

Tabla 5.7. Resultados del Diseño IV del sistema óptimo de tratamiento de la Figura 5.4.

	Descripción	Solución
Condiciones de operación del sistema	Flujo de efluente procesado en la unidad de tratamiento, t (L min ⁻¹)	135.54
	Concentración de paracetamol a la entrada del reactor, cin_A (μg L ⁻¹)	345.18
	Concentración de paracetamol a la salida del reactor, $cout_A$ (μg L ⁻¹)	34.96
	Concentración de paracetamol en la descarga del sistema, ce_A (μg L ⁻¹)	100.00
	Concentración de Fe ²⁺ en el reactor, C_B (mmol L ⁻¹)	13.8
	Concentración de H ₂ O ₂ en el reactor, C_C (mmol L ⁻¹)	6.9
	Función de velocidad de degradación, k (min ⁻¹)	2.2998
	Velocidad de degradación de paracetamol, $-r_A$ (μg min ⁻¹)	-80.4110
	Tasa de degradación de paracetamol, \hat{R}_A (%)	89.87
	Fracción de flujo tratado que es reciclado en la unidad de tratamiento, α	0
Carga másica de paracetamol degradada en el reactor, Δm_A (mg min ⁻¹)	42.04	
Variables asociadas a las unidades de ultrasonido	Número de unidades de ultrasonido, N_{US}	4
	Costo de las unidades de ultrasonido, CP_{US} (USD)	800,000
	Costos directos de instalación de las unidades de ultrasonido, CI_{US} (USD)	1,120,000
	Gastos generales y pagos a contratista asociados a las unidades de ultrasonido, COP_{US} (USD)	168,000
	Costo de ingeniería de las unidades de ultrasonido, CE_{US} (USD)	193,200
	Cargos por contingencia asociados a las unidades de ultrasonido, CCN_{US} (USD)	296,240
	Inversión total de capital para las unidades de ultrasonido, CC_{US} (USD)	1,777,440
	Costo anualizado de las unidades de ultrasonido, CCA_{US} (USD año ⁻¹)	468,884.19
	Costo anual de reemplazo de piezas en la unidades de ultrasonido, CM_{US} (USD año ⁻¹)	4,000
	Consumo de energía de las unidades de ultrasonido, EC_{US} (W)	64,000
	Consumo anual de energía por las unidades de ultrasonido, AE_{US} (kWh año ⁻¹)	532,480
	Densidad de consumo de energía de las unidades de ultrasonido (kWh m ⁻³)	7.87
	Costo anual de consumo de electricidad de las unidades de ultrasonido (USD año ⁻¹)	42,598.4
Variables asociadas al reactor	Volumen del reactor, V (L)	522.88
	Costo del reactor, CP_R (USD)	80,846.49
	Costos directos de instalación del reactor, CI_R (USD)	232,589.14
	Costos fuera del límite de baterías para la instalación del reactor, CO_R (USD)	69,776.74
	Costo de ingeniería del reactor, CE_R (USD)	90,709.76
	Cargos por contingencia asociados al reactor, CCN_R (USD)	30,236.59
	Inversión total de capital para el reactor, CC_R (USD)	423,312.23

Tabla 5.7. Resultados del Diseño IV del sistema óptimo de tratamiento de la Figura 5.4 (continuación).

Variables asociadas al reactor	Costo anualizado del reactor, CCA_R (USD año ⁻¹)	111,668.70
	Costo anual para el mantenimiento del reactor, CM_R (USD año ⁻¹)	2,425.39
	Consumo de energía del agitador del reactor, EC_R (W)	10.46
	Consumo anual de energía del agitador del reactor, AE_R (kWh año ⁻¹)	87.01
	Densidad de consumo de energía del agitador del reactor (kWh m ⁻³)	0.001
	Costo anual de consumo de electricidad del agitador del reactor (USD año ⁻¹)	6.96
Variables asociadas a los reactivos	Consumo de FeSO ₄ ·7H ₂ O por metro cúbico de efluente tratado (kg m ⁻³)	3.837
	Consumo diario de FeSO ₄ ·7H ₂ O (kg día ⁻¹)	748.89
	Costo diario del FeSO ₄ ·7H ₂ O (USD día ⁻¹)	11.23
	Costo anual del FeSO ₄ ·7H ₂ O, CO_{RB} (USD año ⁻¹)	3,894.21
	Consumo de H ₂ O ₂ al 50% por metro cúbico de efluente tratado (kg m ⁻³)	0.469
	Consumo diario de H ₂ O ₂ al 50% (kg día ⁻¹)	91.61
	Costo diario de H ₂ O ₂ al 50% (USD día ⁻¹)	75.12
Costo anual de H ₂ O ₂ al 50%, CO_{RC} (USD año ⁻¹)	26,042.71	
Costos de operación y mantenimiento	Costo anual de los reactivos (FeSO ₄ ·7H ₂ O y H ₂ O ₂ al 50%), COR (USD año ⁻¹)	29,936.92
	Costo anual para mantenimiento del equipo (US y reactor), COM (USD año ⁻¹)	6,425.39
	Costo anual del consumo de electricidad del sistema, COE (USD año ⁻¹)	42,605.36
	Costo anual de los análisis a las muestras enviadas a laboratorio, COA (USD año ⁻¹)	29,714.29
	Costo laboral anual, COL (USD año ⁻¹)	47,085.71
Totales	Costo de operación total anual, $COTA$ (USD año ⁻¹)	155,767.68
	Costo de capital total anual, $CCTA$ (USD año ⁻¹)	580,552.89
	Costo total anual del sistema de tratamiento, CTA (USD año ⁻¹)	736,320.57
	Costo de tratamiento por m ³ de efluente que ingresa al sistema de tratamiento (USD m ⁻³)	4.73

Los resultados reportados en la Tabla 5.7, muestran que el diseño óptimo de tratamiento, Diseño IV, presenta una tasa de degradación \hat{R}_A del 89.87 %, misma que es superior a las obtenidas para los sistemas preliminares de referencia con tratamiento total (62.98 para el Diseño I, y 57.4% para el Diseño II), e inferior a la \hat{R}_A del diseño preliminar de referencia con flujo mínimo (99.5%, Diseño III). Asimismo, el sistema óptimo de tratamiento procesa 135.54 L min⁻¹ de efluente, valor que se encuentra 13.3% por encima del flujo mínimo de efluente que es posible tratar para este caso de estudio, y que representa el 43.4% del efluente total que ingresa al sistema de tratamiento.

Por otro lado, las concentraciones óptimas de Fe^{2+} y H_2O_2 en el reactor, fueron resueltas en $C_B = C_B^U = 13.8 \text{ mmol L}^{-1}$ y $C_C = C_C^L = 6.9 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente; obsérvese que ambos resultados se encuentran en sus límites establecidos, por un lado C_B óptima corresponde a su cota superior C_B^U , y por el otro, C_C óptima se determina en su cota inferior C_C^L . Las soluciones para estas dos variables resultan congruentes con los resultados obtenidos en el Capítulo 2 durante el desarrollo del modelo cinético empírico del proceso oxidativo sono-Fenton, y convergen también con la discusión presentada en la Sección 5.3, donde se determina que el reactivo que favorece de manera importante la velocidad de degradación del paracetamol es el hierro II. Éste factor puede ser determinante para que C_B óptima se coloque en su cota superior, sobre todo, si es el reactivo más económico que se emplea durante la oxidación del paracetamol. Por otro lado, el peróxido de hidrógeno es un reactivo costoso y además, tiene un efecto menos significativo en la velocidad de degradación del fármaco, por lo que resulta lógico que la solución del Modelo P determine una C_C óptima igual al valor de su cota inferior.

Los resultados de los costos anuales de capital y de operación de sistema óptimo de tratamiento, 580,552.89 y 155,767.68 USD año⁻¹ respectivamente, apuntan a que el costo total anual del sistema de tratamiento CTA se encuentra dominado por los costos de capital, tal como se mencionó en la Sección 5.3. La solución del Modelo P para el caso de estudio indica que es suficiente operar con el número mínimo de unidades de ultrasonido, es decir, $N_{US} = N_{US}^L = 4$.

5.6 Comparación de los diseños desarrollados

En esta sección se resumen y comparan las principales características que presentan los cuatro diseños desarrollados en las Secciones 5.3 a 5.5 para el sistema de tratamiento de oxidación sono-Fenton para efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol aplicado al caso de estudio descrito en la Sección 5.2. En la Tabla 5.8 se presentan los resultados más relevantes de los diseños preliminares de referencia, Diseños I, II y III, y el diseño óptimo del sistema de tratamiento, Diseño IV. De los resultados del Diseño I, se puede observar que a partir de la asignación de valores “razonables” para el número de unidades de ultrasonido en $N_{US} = 6$, la fracción de reciclaje en $\alpha = 0$, la concentración de Fe^{2+} en $C_B = 8 \text{ mmol L}^{-1}$, y la concentración de H_2O_2 en $C_C = 16 \text{ mmol L}^{-1}$, es posible obtener un diseño factible que sirve como referencia para la estimación de los costos del sistema óptimo de tratamiento. Por otro lado, los resultados obtenidos para el Diseño II de referencia, muestran las ventajas de realizar el diseño de sistemas con tratamiento total a partir de la solución del modelo de programación matemática $P(f=S)$. Con este enfoque de diseño fue posible obtener un sistema de tratamiento aproximadamente 31% más económico que el Diseño I obtenido de manera heurística.

Tabla 5.8. Tabla comparativa de los Diseños I a IV.

Descripción	Diseño I	Diseño II	Diseño III	Diseño IV
Flujo de efluente procesado en la unidad de tratamiento, t (L min ⁻¹)	312.1	312.1	119.66	135.54
Concentración de paracetamol a la entrada de la UT, cin_A (μg L ⁻¹)	234.72	234.72	353.13	345.18
Concentración de paracetamol a la salida de la UT, $cout_A$ (μg L ⁻¹)	86.89	100.00	1.77	34.96
Concentración de paracetamol en la descarga del sistema, $c_{e,A}$ (μg L ⁻¹)	86.89	100.00	100.00	100.00
Concentración de Fe ²⁺ en el reactor, C_B (mmol L ⁻¹)	8	9.164488	13.8	13.8
Concentración de H ₂ O ₂ en el reactor, C_C (mmol L ⁻¹)	16	6.9	27.8	6.9
Función de velocidad de degradación, k (min ⁻¹)	0.6770	0.8041	2.3661	2.2998
Velocidad de degradación de paracetamol, $-r_A$ (μg min ⁻¹)	-58.8227	-80.4110	-4.1772	-80.4110
Tasa de degradación de paracetamol, \hat{R}_A (%)	62.98	57.40	99.50	89.87
Carga másica de paracetamol degradado en el reactor, Δm_A (mg min ⁻¹)	46.14	42.04	42.04	42.04
Número de unidades de ultrasonido, N_{US}	6	4	77	4
Volumen del reactor, V (L)	784.31	522.88	10065.36	522.88
Consumo diario de FeSO ₄ ·7H ₂ O (kg día ⁻¹)	999.70	1,145.22	661.17	748.89
Costo anual del FeSO ₄ ·7H ₂ O, CO_{RB} (USD año ⁻¹)	5198.43	5,955.12	3,438.10	3,894.21
Consumo diario de H ₂ O ₂ al 50% (kg día ⁻¹)	489.18	210.96	325.88	91.61
Costo anual de H ₂ O ₂ al 50%, CO_{RC} (USD año ⁻¹)	139,058.91	59,969.155	92,636.25	26,042.71
Costo anual de los reactivos (FeSO ₄ ·7H ₂ O y H ₂ O ₂ al 50%), COR (USD año ⁻¹)	144,257.34	65,924.28	96,074.35	29,936.92
Costo de operación total anual, $COTA$ (USD año ⁻¹)	293,613.16	191,755.03	1,0780,56.52	155,767.68
Costo de capital total anual, $CCTA$ (USD año ⁻¹)	825,233.93	580,552.89	9,395,686.63	580,552.89
Costo total anual del sistema de tratamiento, CTA (USD año ⁻¹)	1,118,847.09	772,307.93	10,473,743.16	736,320.57

El diseño de referencia III, obtenido a partir de la solución del modelo de optimización P1 bajo el enfoque típico reportado en la literatura de minimizar el flujo de efluente enviado a tratamiento, resultó ser el más costoso de los diseños desarrollados para el caso de estudio. La minimización del flujo de efluente tratado produjo el Diseño III con un costo total anual CTA de 10,473,743.16 USD año⁻¹, dicho costo es casi 10 veces mayor que el CTA del Diseño I con tratamiento total obtenido de manera heurística, que corresponde a 1,118,847.09 USD año⁻¹; y aproximadamente 14 veces superior al CTA del sistema con tratamiento total desarrollado a partir del Modelo P($f=S$), que resultó en 772,307.93 USD año⁻¹. Por lo tanto, dicho enfoque de diseño no resulta apropiado para obtener sistemas óptimos de tratamiento para el caso de estudio abordado.

El diseño óptimo del sistema de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol, Diseño IV, obtenido con el Modelo P, muestra que es posible reducir el costo total anual del sistema hasta 736,320.57 USD año⁻¹ sin necesidad de procesar el mínimo flujo de efluente; de igual forma, operar con una tasa de degradación $\hat{R}_A = 89.87\%$ es suficiente para cumplir la restricción de concentración máxima permitida de paracetamol en la descarga del sistema.

Quizás las únicas características que comparten los cuatro diseños de referencia con el diseño óptimo, es la forma en que los costos de capital (que fundamentalmente dependen del número de unidades de ultrasonido en el sistema de tratamiento, N_{US}) dominan fuertemente el costo total anual de cada diseño desarrollado; y que en los cuatro casos, no se incluye una corriente de reciclaje en la unidad de tratamiento. Si se comparan sólo los Diseños II y IV, se puede intuir que la segunda variable de decisión de mayor importancia para la reducción del CTA del sistema, después de N_{US} , corresponde al flujo de efluente tratado t . Esto se deriva del hecho de que en ambos diseños mencionados, el número de unidades de ultrasonido es $N_{US} = 4$, mientras que los valores en que difieren las variables de decisión que determinan los costos de operación de los dos sistemas, son el flujo de efluente enviado a tratamiento y las concentraciones de Fe^{2+} y de H_2O_2 en el reactor de oxidación; de estas tres variables, la única que presenta un valor mayor en el Diseño II (con un CTA=772,307.93 año⁻¹) respecto al Diseño óptimo IV (con un CTA = 736,320.57 USD año⁻¹), corresponde al flujo de efluente tratado.

Además de las observaciones generadas con los diseños preliminares de referencia I, II y II, y el diseño óptimo IV, resulta conveniente realizar un estudio paramétrico sobre el efecto que aportan de manera individual algunas variables del Modelo P sobre el costo total anual y la configuración del sistema de tratamiento sono-Fenton para la degradación de paracetamol presente en efluentes hospitalarios. Parte de esta información se ha podido deducir de los resultados de los cuatro diseños desarrollados en las Secciones 5.3 a 5.5. En las Secciones 5.7 y 5.8 se presentan los estudios paramétricos del flujo de efluente que se envía a tratamiento, y la concentración límite de paracetamol en la descarga del sistema, sobre el costo total anual y la topología del sistema de tratamiento.

5.7 Análisis paramétrico del flujo efluente tratado

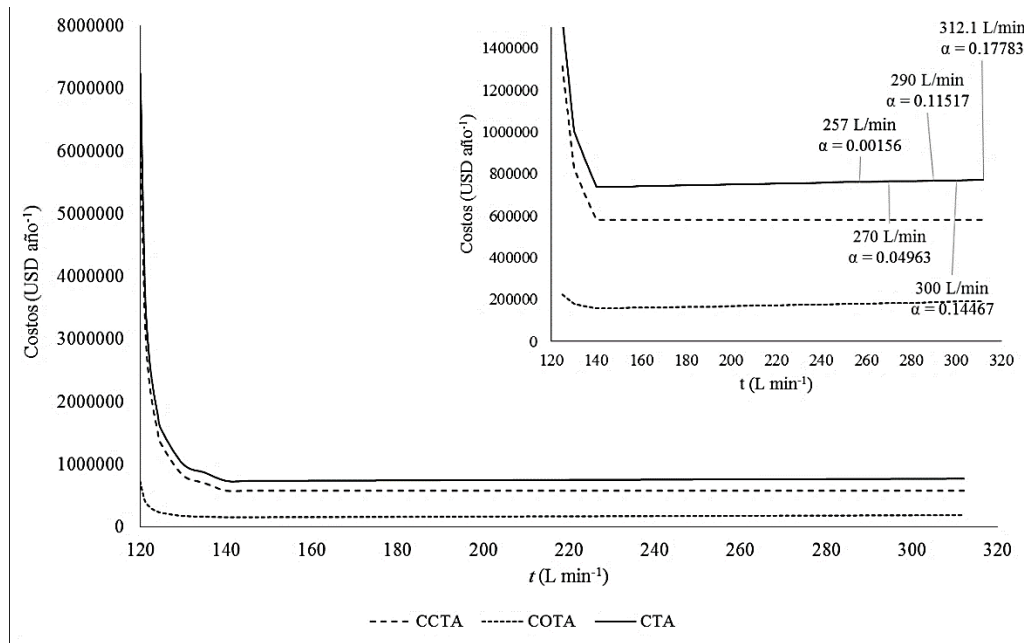
En el problema de diseño de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol, las variables de decisión guardan una relación importante entre ellas. El flujo de efluente, t , que circula a través de la unidad de tratamiento en un diseño factible es una variable que está interrelacionada directamente con otras condiciones del proceso, como el costo total anual, CTA , y la topología del sistema. En esta sección se muestra esquemáticamente el impacto de t sobre otras variables en el proceso de tratamiento de efluentes para degradar paracetamol.

5.7.1 Efecto sobre los costos anuales del sistema

Para el primer estudio paramétrico, se propone determinar la evolución del CTA del sistema como resultado de variar el flujo de efluente que se envía a tratamiento. Para ello, se establece un conjunto de valores de t que abarcan el intervalo $t \in [120, 312.1]$ L min⁻¹. El extremo inferior del intervalo de flujos de efluente que se pueden enviar a tratamiento se estableció a partir del valor del flujo mínimo de efluente que se puede procesar en la unidad de tratamiento (ver Sección 5.4) para garantizar únicamente soluciones factibles durante el estudio paramétrico. Los resultados de las variables de diseño para cada valor asignado de t se obtienen a partir de la solución del Modelo P.

La solución óptima del Modelo P resolvió para todos los valores dados de t , que la concentración de paracetamol en la descarga del sistema debe ser igual al límite ambiental establecido, es decir, $c_{e,A} = c_{e,A}^U = 100$ µg L⁻¹. En la Figura 5.7 se muestra la relación entre los costos del sistema y el flujo de efluente que se envía a tratamiento, como se puede apreciar, los costos de capital son dominantes independientemente del flujo de efluente que circule a través de la unidad de tratamiento. En el acercamiento que se realiza a la figura, se pueden observar algunos aspectos importantes. El primero de ellos, es que para flujos superiores a 135 L min⁻¹, los costos de capital se mantienen constantes en 580,552.89 USD año⁻¹, mientras que los costos de operación y mantenimiento presentan un punto óptimo entre 135 y 140 L min⁻¹, ya que por debajo de 135 L min⁻¹ y por encima de 140 L min⁻¹, el proceso comienza a encarecerse.

Otro aspecto relevante, es que la fracción de reciclaje α se activa para valores de t relativamente altos, superiores a 257 L min⁻¹, como se muestra en la Tabla 5.9. En dicha tabla se comparan los costos de operación con la corriente de reciclaje activa, y los costos del sistema cuando se obliga a $\alpha = 0$. Se puede notar que la inclusión de esta corriente de reciclaje resulta favorable ya que permite reducir los costos de operación y mantenimiento del sistema. Se puede observar que a medida que aumenta t , la tendencia de α es ir en ascenso, y con ello el costo total anual del sistema de tratamiento se ve favorecido hacia la baja.

Figura 5.5. Efecto de t sobre los costos del sistema.Tabla 5.9. Tabla comparativa de costos de operación de sistema con $\alpha = 0$ y $\alpha \neq 0$.

Sistema óptimo		Sistema con $\alpha = 0$		
t (L min ⁻¹)	α	$COTA$ (USD año ⁻¹)	$COTA$ (USD año ⁻¹)	Ahorro (USD año ⁻¹)
257	0.00156	179,937.30	179,938.80	1.50
260	0.01308	180,568.89	180,581.70	12.81
270	0.04963	182,674.20	182,725.13	50.92
280	0.08357	184,779.52	184,869.15	89.64
290	0.11517	186,884.83	187,013.73	128.90
300	0.14467	188,990.14	189,158.83	168.69
310	0.17226	191,095.45	191,304.40	208.95
312.1	0.17783	191,537.57	191,755.03	217.46

5.7.2 Efecto sobre la topología del sistema

Establecer un valor fijo para el flujo de efluente que se envía a tratamiento, además de repercutir sobre el costo total anual del sistema, influye sobre la topología óptima del sistema de tratamiento. El simple hecho de establecer una cantidad definida para t , implica la toma de decisión sobre las corrientes que se deberán tratar y el tipo de tratamiento que deban recibir, total, parcial o nulo.

Capítulo 5

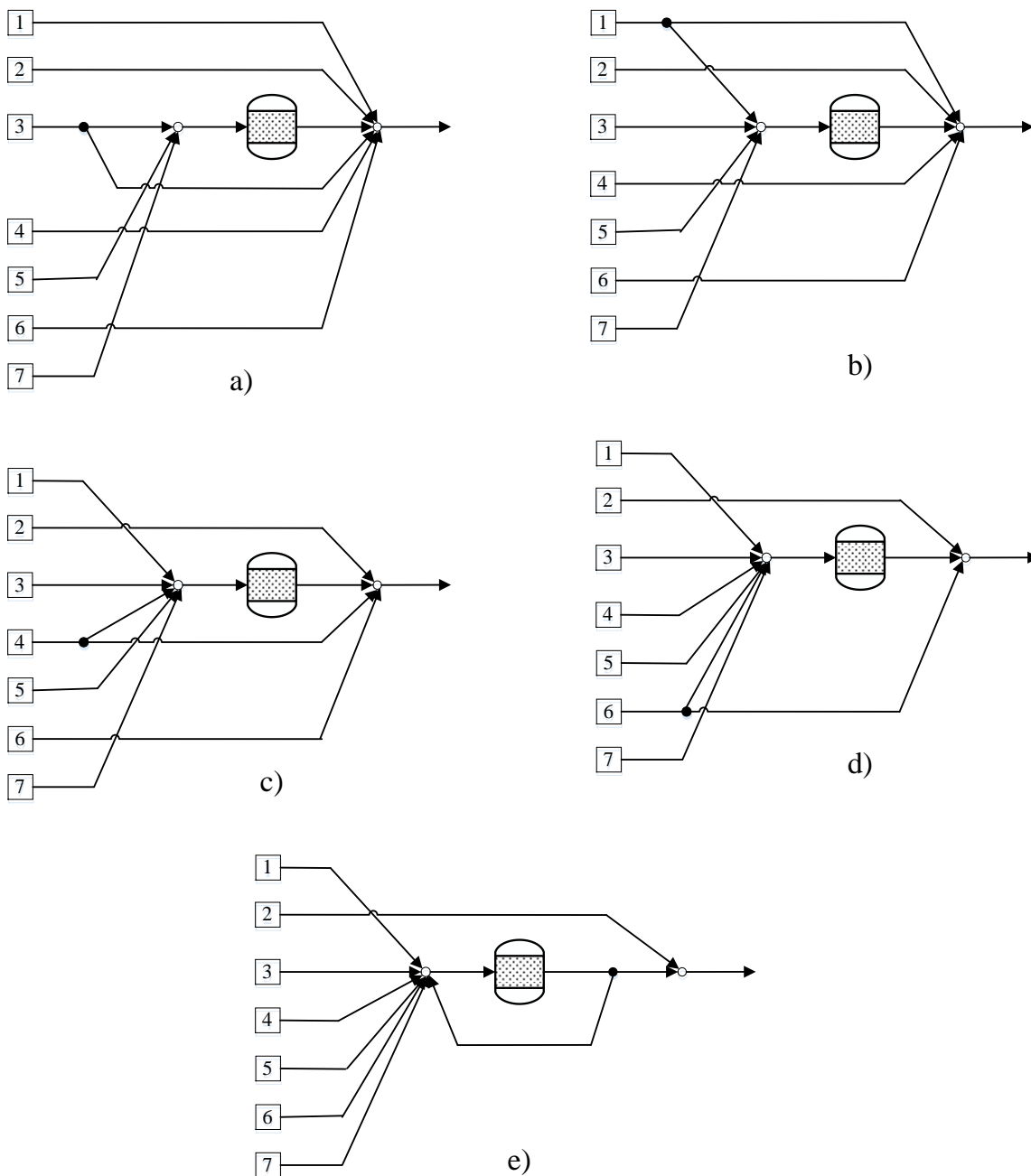


Figura 5.6. Topología del sistema de tratamiento, a) $t \in [120, 145] \text{ L min}^{-1}$, b) $t \in [150, 190] \text{ L min}^{-1}$, c) $t \in [200, 220] \text{ L min}^{-1}$, d) $t \in [230, 250] \text{ L min}^{-1}$, e) $t \in [260, 312.1] \text{ L min}^{-1}$.

En la Figura 5.6 se observa la secuencia de tratamiento que debe darse a las corrientes que ingresan al sistema a medida que aumenta el flujo de efluente enviado a tratamiento. Si nos referimos a la Tabla 5.1, se observa que la secuencia en que cada corriente ingresa a la unidad de tratamiento coincide con el orden que tendrían las corrientes si éstas se disponen de manera decreciente con respecto a la concentración de paracetamol presente en cada una de ellas. Cuando $t \in [120, 145] \text{ L min}^{-1}$, se requiere que las dos corrientes más contaminadas

(S₇ y S₅) ingresen en forma total a la unidad de tratamiento, y la tercer corriente más contaminada (S₃) requeriría únicamente de un tratamiento parcial, el resto de las corrientes pueden ser enviadas directamente al punto de descarga. A partir de flujos de t superiores a 150 L min⁻¹ y hasta 190 L min⁻¹, las tres corrientes más contaminadas (S₃, S₅ y S₇) requieren tratamiento total, y la cuarta corriente más concentrada en paracetamol (S₁) ingresaría parcialmente a la unidad de tratamiento. Este mismo patrón se continúa hasta obtener la topología del diseño e) de la Figura 5.6, donde la optimización indica una ventaja de reciclar en la unidad de tratamiento una fracción del efluente ya tratado en lugar de mandar parte o totalmente a la corriente S₂, cuya concentración se encuentra por debajo del límite ambiental pre-establecido en 100 µg L⁻¹.

5.8 Análisis paramétrico de la concentración límite ambiental de paracetamol

Un parámetro de diseño que impacta fuertemente sobre la tarea de diseño de sistemas de tratamiento, es la concentración límite permitida en la descarga del sistema, sobretodo, porque este valor queda restringido por los límites de concentración que la posible legislación permitiría. Por ello resulta útil conocer el impacto que esta restricción ejerce sobre el costo total anual y configuración del sistema de tratamiento sono-Fenton para la degradación de paracetamol en efluentes hospitalarios.

5.8.1 Efecto sobre los costos anuales del sistema

Debido a que la remoción de paracetamol de efluentes hospitalarios no es una necesidad actual y por lo tanto, no se dispone de una legislación que regule la concentración de éste fármaco en la descarga de los efluentes hacia el medio ambiente, conviene conocer el impacto que tendría sobre el costo total anual para diferentes límites ambientales de paracetamol y contar con una estimación de dichos costos en función de la concentración límite que eventualmente se pudiera establecer.

Partiendo de la concentración límite que se estableció en 100 µg L⁻¹ para el caso de estudio abordado, se realizan ajustes a la baja sobre este parámetro con cambios de 5 µg L⁻¹ hasta llegar a 10 µg L⁻¹, valor que representa poco más de 4% de la concentración de mezcla de las siete corrientes efluentes que ingresan al sistema de tratamiento. Los resultados del estudio paramétrico se obtienen de la optimización del Modelo P desarrollado en el Capítulo 4.

En la Figura 5.7 se ilustra la tendencia de incrementar los costos del sistema de tratamiento a medida que la concentración límite de paracetamol permitida en la descarga del sistema hacia el medio ambiente, se reduce de 100 a 10 µg L⁻¹. Puede observarse que, para una situación en que desde el inicio se estableciera un límite ambiental muy bajo, o bien, que éste se vaya ajustando en descenso a medida que se actualizan las legislaciones, el costo total del sistema inevitablemente aumenta. Para el rango de concentraciones que van de 100 a 10 µg

Capítulo 5

L^{-1} , el costo total anual se encuentra en un rango que va de los 736,320.57 USD año⁻¹ hasta los 3,314,449.68 USD año⁻¹, aproximadamente. Obsérvese que en el intervalo de concentraciones $c_{e,A}^U = [50,100] \mu\text{g L}^{-1}$, los costos del sistema se mantienen estables; sin embargo, una vez que se demanda de una concentración en la descarga por debajo de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, los costos, esencialmente los de capital, comienzan a elevarse de manera importante.

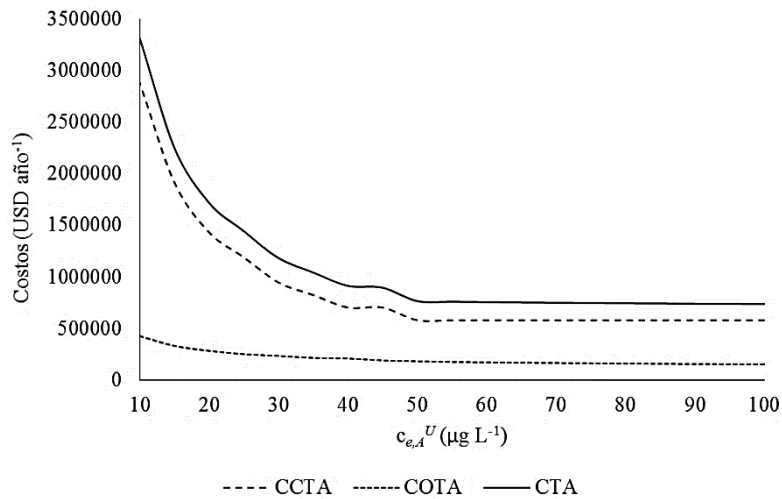


Figura 5.7. Análisis paramétrico de $c_{e,A}^U$ sobre los costos del sistema de tratamiento.

Para todos los casos que se exploraron en la concentración límite de paracetamol, la optimización del Modelo P indica que, para el caso de estudio abordado, el sistema es más económico si se evita el reciclaje en la unidad de tratamiento.

5.8.2 Efecto sobre la topología del sistema

Así como el flujo de efluente que se envía a tratamiento produce distintas configuraciones óptimas del sistema de tratamiento, la concentración límite de paracetamol en la descarga del sistema también genera topologías óptimas distintas dependiendo del valor que se le asigne a $c_{e,A}^U$. En la Figura 5.8, se ilustran las 6 configuraciones que el sistema puede tomar para el rango de $c_{e,A}^U = [10,100] \mu\text{g L}^{-1}$. Obsérvese que los arreglos a), b), c) y d) de la Figura 5.8 coinciden con los arreglos identificados con las mismas letras en la Figura 5.6. Sin embargo, es importante resaltar que la secuencia con la que las corrientes deben ser enviadas a tratamiento, para este caso, no depende exclusivamente de la concentración límite preestablecida en la descarga del sistema. Para una $c_{e,A}^U = 55$ y $45 \mu\text{g L}^{-1}$, la corriente S_2 puede ser desviada totalmente al punto de descarga, y la corriente S_6 se debe tratar parcialmente; mientras que para $c_{e,A}^U = 50 \mu\text{g L}^{-1}$ (concentración intermedia entre 55 y $45 \mu\text{g L}^{-1}$) la configuración del sistema cambia, enviando 6 corrientes totalmente a tratamiento y enviando

parcialmente a S_2 al punto de descarga. Esta situación ocurre para las topologías del sistema representadas en d), e) y f), donde una misma configuración no representa el diseño óptimo de tratamiento para ciertos valores consecutivos de $c_{e,A}^U$.

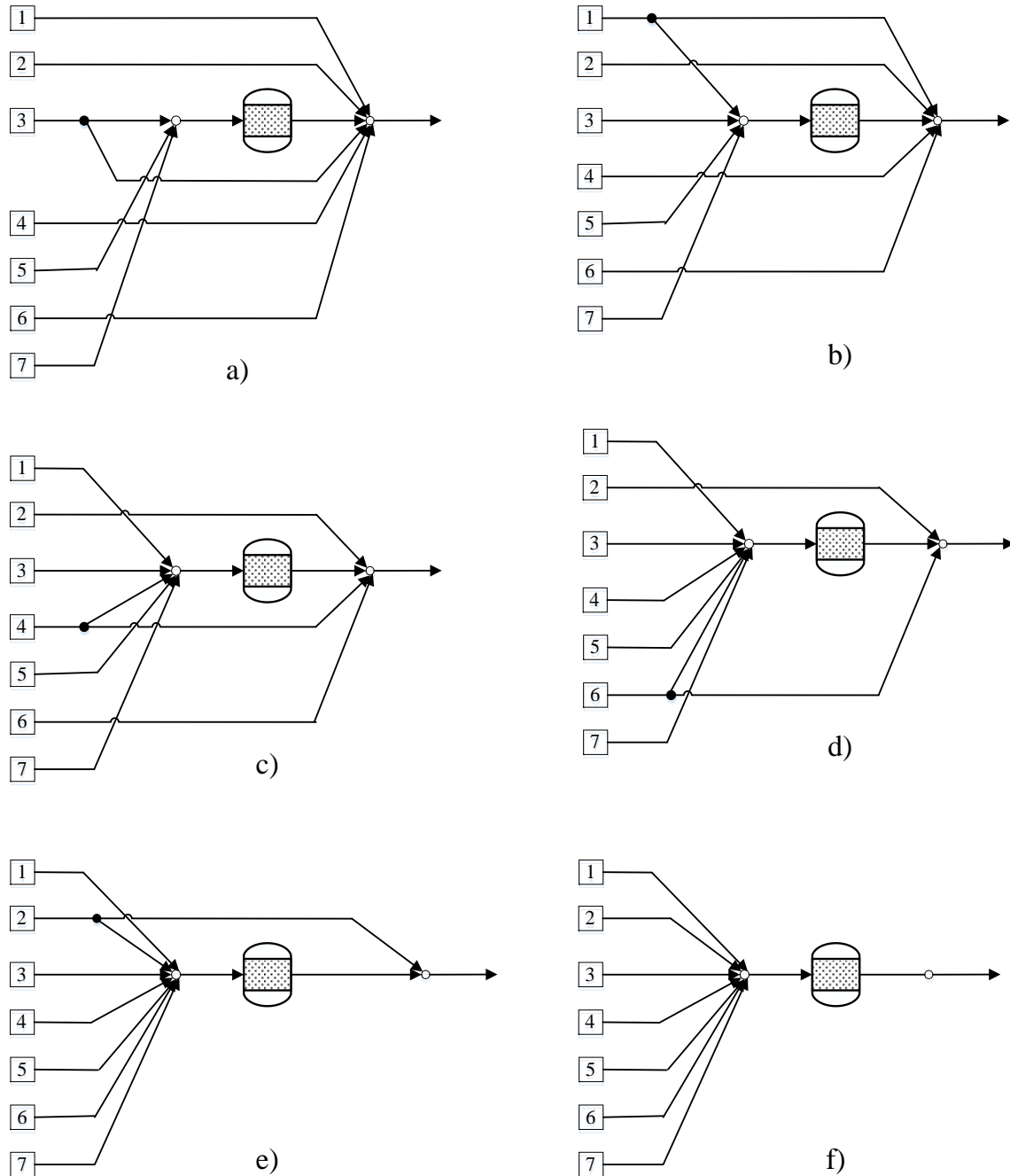


Figura 5.8. Topología del sistema para $c_{e,A}^U$ dada, a) $c_{e,A}^U = 100$ y $95 \mu\text{g L}^{-1}$, b) $c_{e,A}^U = 90$ a $70 \mu\text{g L}^{-1}$, c) $c_{e,A}^U = 65$ y $60 \mu\text{g L}^{-1}$, d) $c_{e,A}^U = 55$ y $45 \mu\text{g L}^{-1}$, e) $c_{e,A}^U = 50,35$ y $25 \mu\text{g L}^{-1}$, f) $c_{e,A}^U = 40,30,20,15$ y $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

La distribución de las corrientes efluentes en el sistema de tratamiento para concentraciones límite pre-establecidas de paracetamol inferiores a $55 \mu\text{g L}^{-1}$, muestra una relación “poco congruente” con los valores que toma el parámetro $c_{e,A}^U$ a medida que éste descende. Esto ocurre debido a la estrategia de solución del Modelo P, recuérdese que primero se resuelve el modelo dejando todas las variables continuas y posteriormente, si el número de unidades de ultrasonido resulta en un número fraccionario, ésta variable se debe fijar en el número entero inmediato que se encuentra por arriba del valor fraccionario obtenido. Para casos en que la optimización en continuo indica un valor para $N_{US} = 4.04$, por ejemplo, al fijar $N_{US} = 5$, son otras las variables que se deben ajustar para no encarecer el proceso, obligando a que se envíe menos flujo, por ejemplo, a la unidad de tratamiento.

5.9 Conclusiones

En este capítulo se ha abordado un caso de estudio para el diseño de un sistema de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol, el cual opera con la tecnología de oxidación sono-Fenton. El objetivo fue conocer las bondades y limitaciones del modelo de programación no lineal que se desarrolló en el Capítulo 4. Se establecieron diversas rutas para evaluar la versatilidad de dicho modelo. La primera de ellas, fue a partir del desarrollo de diseños preliminares de referencia para el caso de estudio siguiendo una estrategia de diseño con tratamiento total de los efluentes. Para obtener dichos diseños, se siguieron dos alternativas, una con enfoque heurístico dónde se asignaron valores “razonables” a la fracción de flujo de efluente reciclado en la unidad de tratamiento, el número de unidades de ultrasonido y las concentraciones de hierro II y peróxido de hidrógeno; la segunda alternativa de diseño con tratamiento total se vale del Modelo P($f=S$) para generar un diseño. Los resultados dejaron ver que, elegir deliberadamente valores para las variables de decisión puede conducir a soluciones que, aunque factibles, resultan ser muy costosas. En el diseño de un sistema de tratamiento total, se mostró por primera vez las ventajas de recurrir a técnicas de modelado matemático para el diseño de sistemas de tratamiento, ya que el Modelo P($f=S$) permitió generar una solución 31% más económica que aquella que se obtuvo heurísticamente. Se pudo observar que aunque dos diseños presenten la misma topología con tratamiento total de efluente, es posible obtener más de una solución factible.

Posteriormente, en la Sección 5.4 se realizó un diseño preliminar de referencia con tratamiento mínimo de efluentes a fin de comprobar para el caso de estudio abordado, la aplicabilidad de la premisa típica empleada en la literatura que supone que el costo total anual del sistema es directamente proporcional al flujo de efluente tratado. Para obtener este diseño preliminar, se resolvió el Modelo P1. Este diseño, resultó ser el más costoso de los tres diseños preliminares de referencia desarrollados. Lo cual permitió verificar que el costo del sistema de tratamiento para este caso, no depende únicamente del flujo de efluente que circula a través de la unidad de tratamiento, de hecho, son los costos de capital los que dominan en el costo total anual del sistema de tratamiento.

Con un panorama general sobre los costos y condiciones esperados para un diseño óptimo, se resolvió el Modelo P. Para el caso de estudio abordado, el Modelo P presenta diez grados de libertad. Los resultados obtenidos mostraron que para reducir los costos de tratamiento, es necesario enviar a tratamiento un flujo de efluente 13.3% por encima del valor mínimo de $119.66 \text{ L min}^{-1}$. Esto es posible debido principalmente a que el reactivo de Fe^{2+} , que el que permite acelerar la degradación del paracetamol, resulta ser el más económico de los dos que se requieren durante el proceso de oxidación del fármaco (Fe^{2+} y H_2O_2).

Los estudios paramétricos que se presentaron en las Secciones 5.7 y 5.8, permiten conocer el efecto sobre el costo y la topología del sistema de tratamiento, que imparte tanto el flujo de efluente a tratamiento, como la concentración límite establecida para la descarga de paracetamol hacia el medio ambiente. De aquí se obtuvo, que cuando por condiciones específicas del problema se requiera tratar flujos de efluente considerablemente grandes, conviene incluir una corriente de reciclaje en la unidad de tratamiento a fin de reducir el costo total anual del sistema. Se determinó también, que la concentración máxima pre-establecida de paracetamol para la descarga de efluentes hacia el medio ambiente, impacta fuertemente sobre los costos de capital, de operación y de mantenimiento del sistema. El impacto más fuerte ocurre cuando se demandan concentraciones en la descarga por debajo de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, ya que, el costo total anual del sistema comienza a incrementar de manera importante. Además del efecto que producen el flujo de efluente enviado a tratamiento y la concentración límite de paracetamol sobre el costo total anual del sistema, ambos parámetros presentan un efecto significativo también sobre la topología de dicho sistema.

Capítulo 6

Conclusiones

6.1 Introducción

En esta tesis se desarrolló una metodología para el diseño óptimo de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol mediante la tecnología de oxidación avanzada sono-Fenton. La metodología de diseño inicia con la obtención de un modelo cinético empírico que captura con precisión la cinética de oxidación de paracetamol mediante el proceso sono-Fenton, de acuerdo con los resultados experimentales reportados por Cruz y col. (2015). Se exploraron dos modelos cinéticos empíricos asumiendo una cinética de pseudo-primer orden respecto a la concentración de paracetamol. El primer modelo explorado, Modelo I, toma como base la expresión empírica propuesta por De Luna y col. (2013) para la estimación de una función de velocidad de oxidación del fármaco. Para el segundo modelo cinético, Modelo II, se propuso una relación empírica que consta de una combinación lineal de funciones exponenciales cuyos argumentos corresponden a las concentraciones de hierro II y peróxido de hidrógeno en el reactor. A partir del error cuadrático total que cada modelo cinético empírico exhibe respecto a los resultados experimentales utilizados, se determina que el Modelo II es el que describe con mayor precisión el decaimiento de la concentración de paracetamol.

Por otra parte, para el diseño óptimo del sistema de tratamiento sono-Fenton de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol, se tomó como base la superestructura propuesta por Hernández-Suárez y col. (2008). Se desarrolló un modelo de programación no lineal, Modelo P, que incorpora la expresión cinética empírica para el modelado de la unidad de tratamiento del sistema; asimismo, el modelo incluye algunas relaciones tomadas de la literatura para la estimación de costos de capital y de operación asociados al proceso de oxidación sono-Fenton (Melin, 2000; Mahamuni and Adewuyi, 2010; Towler y Sinnott, 2013). Para la solución del Modelo P, se presentó una metodología que permite obtener diseños viables considerando como variable continua el número de unidades de ultrasonido en una primera etapa de solución; esta metodología permite además, la exploración del espacio de solución para la búsqueda de múltiples óptimos locales.

También se abordó un caso de estudio para el cuál se desarrollaron cuatro diseños del sistema de tratamiento, dos diseños preliminares de referencia con tratamiento total, un diseño preliminar de referencia con tratamiento mínimo de efluentes, y el diseño óptimo de tratamiento con el menor costo total anual.

En este capítulo se resaltan primero algunas contribuciones de esta tesis. Posteriormente se resumen las principales conclusiones particulares y generales derivadas de los resultados obtenidos. Finalmente, se proponen algunas líneas de investigación que pueden explorarse en trabajos futuros.

6.2 Contribuciones del proyecto

Las principales contribuciones de esta tesis para el diseño de sistemas de tratamiento de oxidación sono-Fenton para la degradación de paracetamol presente en efluentes hospitalarios, se resumen a continuación.

- C1. Se obtuvo un modelo cinético empírico capaz de describir con suficiente precisión el decaimiento de la concentración de paracetamol durante el proceso de oxidación con la tecnología sono-Fenton. El modelo se desarrolló a partir de datos experimentales reportados en la literatura (Cruz y col., 2015). Se estableció una cinética de pseudo-primer orden respecto a la concentración de paracetamol, y se determinó una expresión empírica para la evaluación de una función de velocidad de oxidación del fármaco en términos de las concentraciones de hierro II y peróxido de hidrógeno.
- C2. Se desarrolló un modelo de programación no lineal (PNL) para el diseño de sistemas de tratamiento que incorporan la tecnología de oxidación sono-Fenton para la degradación de paracetamol en efluentes hospitalarios. El modelo es formulado a partir de una superestructura propuesta por Hernández-Suárez y col. (2008), la cual comprende un conjunto de divisores iniciales de corriente, un mezclador de efluentes, una unidad de tratamiento, un divisor posterior a la unidad de tratamiento que abre la posibilidad de reciclar una fracción del efluente tratado, y un mezclador final del que emerge el efluente hacia el medio ambiente. Tradicionalmente el diseño de sistemas de tratamiento se realiza considerando tasas de degradación (o remoción) constantes en la unidad de tratamiento, independientemente de la tecnología seleccionada. En el modelo de PNL desarrollado se incorporan las expresiones cinéticas que describen la degradación de paracetamol para modelar la unidad de tratamiento, lo cual, conduce a una operación del sistema con tasas de degradación de paracetamol variables. El modelo de optimización incluye también, expresiones de costos que permiten evaluar y minimizar el costo total anual del sistema de tratamiento.
- C3. Se propuso una metodología de solución del modelo de PNL desarrollado que evita modelar el sistema de tratamiento mediante programación no lineal entera-mixta. Se plantea un método sistemático de solución que en una primera etapa permite manejar el número de unidades de ultrasonido como una variable continua del modelo. Además, el algoritmo de solución permite explorar el espacio de solución para la identificación de posibles múltiples óptimos locales del modelo.

C4. La versatilidad del modelo matemático desarrollado se ilustró con el planteamiento y solución a un caso de estudio. Los resultados obtenidos para dicho caso, ofrecen un panorama de los costos asociados a la implementación de la tecnología de tratamiento de oxidación avanzada sono-Fenton, en instalaciones hospitalarias si se llegase a aprobar una legislación que regule las descargas de paracetamol presente en sus efluentes. Se estima que el costo total anual para este tipo de sistemas de tratamiento puede ser del orden de 736,321 USD año⁻¹ en instalaciones hospitalarias de capacidad media, aproximadamente 500 camas, y con una concentración máxima pre-establecida de paracetamol en la descarga del sistema de 100 µg L⁻¹. Por otra parte, se determinó que el costo total anual del sistema de tratamiento, para el caso de estudio abordado, no es directamente proporcional al flujo de efluente tratado, como típicamente se asume en la literatura. Para el caso de estudio que se abordó, los costos de capital son dominantes sobre el costo total anual del sistema de tratamiento.

6.3 Conclusiones particulares

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se derivaron las siguientes conclusiones particulares.

- Un modelo cinético empírico es suficiente para describir con precisión el decaimiento de la concentración de paracetamol en el proceso de oxidación sono-Fenton. Cuando se enfrentan dos alternativas para modelar de forma heurística el proceso de degradación del paracetamol, resulta de gran utilidad comparar el error cuadrático total de cada modelo para establecer cuál de ellos es más adecuado para describir la evolución de la concentración de paracetamol en función de las variables independientes del proceso. El modelo cinético propuesto, Modelo II, sugiere que la velocidad de degradación de paracetamol se ve principalmente afectada por la concentración de hierro II.
- Es posible formular el modelo de optimización para el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes contaminados con paracetamol mediante oxidación sono-Fenton, como un modelo de programación no lineal, PNL, que se resuelve sistemáticamente considerando como continuas a todas las variables involucradas, sin necesidad de recurrir a la programación no lineal entera mixta.
- La incorporación de expresiones para la estimación de costos de tratamiento de efluentes contaminados con paracetamol en sistemas que operan con la tecnología sono-Fenton, es fundamental en la labor de diseño de sistemas de tratamiento. A partir del caso de estudio abordado, se pudo observar que el costo total anual del sistema se encuentra dominado por los costos de capital, y no por el flujo de efluente tratado, como tradicionalmente se asume. De hecho, cuando se generó el sistema de tratamiento que opera con flujo mínimo, se obtuvo el diseño más costo para el sistema de tratamiento. Esto se debe principalmente a que para tratar poco flujo de efluente, es necesario operar el sistema con una tasa de

degradación alta, lo que a su vez conduce a la demanda de una cantidad importante de unidades de ultrasonido y altos consumos de reactivo Fenton.

- Un parámetro importante que determina el costo total anual del sistema óptimo de tratamiento de efluentes, es la concentración límite ambiental de paracetamol pre-establecida para la descarga de efluentes hacia el medio ambiente. Los resultados del análisis paramétrico mostraron que para concentraciones límite pre-establecidas entre 50 y 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, el costo total anual del sistema de tratamiento se mantiene estable por debajo de los 765,435 USD año⁻¹, y para concentraciones en la descarga inferiores a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, los costos comienzan a elevarse de manera importante. Para los casos explorados de concentración límite de paracetamol en el análisis paramétrico, la optimización del modelo de PNL indica que el sistema es más económico si se evita el reciclo en la unidad de tratamiento; a menos que por restricciones específicas de diseño sea necesario enviar flujos de efluente relativamente grandes hacia la unidad de tratamiento, entonces conviene reciclar una fracción de efluente tratado para obtener diseños más económicos.
- Tanto el flujo de efluente que se envía a tratamiento, como la concentración límite de paracetamol pre-establecida en la descarga del sistema, tienen un efecto importante sobre la topología del sistema diseñado.
- La solución del Modelo P con la metodología propuesta por Nuñez-Serna y Zamora (2016) de multi-arranque aleatorio, no detectó múltiples soluciones óptimas locales para el caso de estudio abordado.

6.4 Conclusiones generales

El diseño de sistemas de tratamiento de efluentes hospitalarios que incorporan la tecnología de oxidación avanzada sono-Fenton para la degradación de paracetamol, resulta de sumo interés y potencial utilidad ante la posibilidad de que las descargas de efluentes hospitalarios contaminados con paracetamol puedan ser reguladas en un futuro próximo.

La integración de una cantidad importante de elementos que confieren al problema de diseño abordado en esta tesis un grado de complejidad considerable, ha permitido generar resultados que difícilmente podrían anticiparse. Por una parte, el desarrollo de un modelo cinético empírico capaz de describir la evolución de la concentración de paracetamol en función de las concentraciones de hierro II y peróxido de hidrógeno, permitió optimizar estas variables generando soluciones con niveles óptimos de concentraciones que experimentalmente no se exploraron.

Por otro lado, la incorporación de expresiones para la estimación de costos asociados al proceso de oxidación sono-Fenton, permitió observar que el costo total anual del sistema de tratamiento no depende únicamente del flujo de efluente tratado, como usualmente se supone en la literatura, sino que más bien se encuentra dominado principalmente por los costos de

capital. De aquí, es posible contar con una estimación de los costos que tendrían que enfrentar las instituciones hospitalarias por la instalación y funcionamiento de sistemas de tratamiento que operen con la tecnología de oxidación sono-Fenton para la degradación de paracetamol presente en sus efluentes. Se obtuvo que el costo total anual del sistema de tratamiento para el caso de estudio abordado es del orden de 736,321 USD año⁻¹ en instalaciones hospitalarias de capacidad mediana, aproximadamente 500 camas.

6.5 Trabajo futuro

A partir de la experiencia ganada con la realización de este proyecto, se visualiza que es posible extender la investigación hacia el diseño de una red de tratamiento que incluya dos unidades de tratamiento, una que operaría con la tecnología de oxidación sono-Fenton, y otra que proporcione un tratamiento biológico a los efluentes. Esto debido a que el proceso de oxidación avanzada sono-Fenton, usualmente no es suficiente para mineralizar completamente el fármaco, requiriendo de un segundo tratamiento que puede ser biológico para completar un nivel de mineralización satisfactorio.

Sobre la línea de investigación antes mencionada, ésta se puede extender aún más hacia un diseño con estimaciones más precisas de costos, considerando una unidad de tratamiento intermedia, donde el efluente que emerge de la unidad de oxidación sono-Fenton sea acondicionado para ingresar en la unidad de tratamiento biológico. Es decir, que se neutralice el pH de la corriente efluente tratada, y se recupere el hierro presente en dicha corriente; ésta recuperación de hierro podría representar un ahorro en la adquisición de reactivo, a la vez que reduce su concentración para no incurrir en incumplimiento con las legislaciones ambientales vigentes.

Otra posible ruta de investigación futura, es conservar una sola unidad de tratamiento, pero considerar más contaminantes, sobre todo, porque en los efluentes hospitalarios se encuentran presentes una cantidad importante de fármacos, no sólo el paracetamol. Resultaría interesante conocer cómo afecta la degradación de más de un fármaco mediante oxidación avanzada, en el costo total anual del sistema de tratamiento. Para ello, es preciso contar con un modelo cinético más complejo que describa simultáneamente la evolución de las concentraciones de los fármacos en cuestión, en función de las variables del proceso.

Para los trabajos futuros propuestos, seguramente sería necesario establecer nuevas metodologías de solución de los modelos de programación matemática desarrollados que resuelvan la dificultad de obtener soluciones de diseño óptimas, ya que es posible que presenten expresiones no lineales y no convexas que conlleven a la generación de múltiples óptimos locales que resulten en soluciones poco atractivas en términos económicos.

Referencias Bibliográficas

- Alalm, M. G., Tawfik, A., Ookawara, S. (2015). Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and cost estimation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, 46-51.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Vogna, D. (2003). Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Research* 37, 993–1004.
- Arnold, K. E., Brown, A. R., Ankley, G. T., Sumpter, J. P. (2014). Medicating the environment: assessing risks of pharmaceuticals to wildlife and ecosystems. *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 369, 1-11.
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K. (2012). Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal* 183, 1–9.
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 557–572.
- Bagal, M. V., Gogate, P. R. (2014). Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. *Ultrasonics Sonochemistry* 21, 1–14.
- Bedner, M., Maccrehan, W. A. (2006). Transformation of Acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environmental Science & Technology* 40, 516-522.
- Bokare, A. D., Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 275, 121–135.
- Boxall, A. B. A. (2004). The environmental side effects of medication. *EMBO reports* 5, 1110-116.
- Bozkurt, H., Quaglia, A., Gernaey, K. V., Sin, G. (2015). A mathematical programming framework for early stage design of wastewater treatment plants. *Environmental Modeling and Software* 64, 164-176.
- Cabrera-Reina, A., Santos-Juanes, L., García-Sánchez, J. L., Casas-López, J. L., Maldonado-Rubio, M. I., Li-Puma, G., Sánchez-Pérez, J.A. (2015). Modelling the photo-Fenton oxidation of the pharmaceutical paracetamol in water including the effect of photon absorption (VRPA). *Applied Catalysis B: Environmental* 166–167, 295–301.

Referencias Bibliográficas

- Carraro, E., Bonetta, Si., Bertino, C., Lorenzi, E., Bonetta, Sa., Gilli, G. (2016). Hospital effluents management: Chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries. *Journal of Environmental Management* 168, 185-199.
- Cruz-González, G., González-Labrada, K., Milián-Rodríguez, Y., Quesada-Peñate, I., Colín-Luna, J. A., Ramírez-Muñoz, J., Jáuregui-Haza, U. J. (2015). Enhancement of paracetamol degradation by sono-Fenton process. *International Journal of Chemical, Material and Environment Reserch* 2, 37-45.
- CWA (2002). *Federal Water Pollution Control Act*. <http://www.epw.senate.gov/water.pdf>
- Dalmázio, I., Alves, T. M. A., Augusti, R. (2008). An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO₂/UV system in aqueous medium. Product identification by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *Journal of the Brazilian Chemical Society* 19, 81-88.
- Daouk, S., Chèvre, N., Vernaz, N., Widmer, C., Daali, Y., Fleury-Souverain, S. (2016). Dynamics of active pharmaceutical ingredients loads in a Swiss university hospital wastewaters and prediction of the related environmental risk for the aquatic ecosystems. *Science of the Total Environment* 547, 244–253.
- Daughton, C. G. (2004). Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review* 24, 711 –732.
- Daughton, C. G., Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of a subtle change?. *Environmental Health Perspectives* 107 (Supplement 6), 907-938.
- De Luna, M. D., Briones, R. M., Su, C. C., Lu, M. C. (2013). Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. *Chemosphere* 90, 1444–1448.
- De Luna, M. D., Veciana, M. L., Su, C. C., Lu, M. C. (2012). Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell. *Journal of Hazardous Materials* 217– 218, 200– 207.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214, 442-448.
- Durán, A., Monteagudo, J. M., Carnicer, A., Ruiz-Murillo, M. (2011). Photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing acetaminophen in a pilot plant. *Desalination* 270, 124–129.
- EPA Workgroup (2008). *Aquatic life criteria for contaminants of emerging concern*.
- Galán, B., Grossmann, I. E., (1998). Optimal design of distributed wastewater treatment networks. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37, 4036-4048.

- Gimeno, O., García-Araya, J. F., Beltrán, F. J., Rivas, F. J., Espejo, A. (20116). Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. *Chemical Engineering Journal* 290, 12–20.
- Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering* 9, 335-352.
- Hernández-Suárez, R., Zamora-Mata, J.M., Murrieta-Guevara, F., R. Lugo-Leyte, R. (2008). Análisis y reconfiguración de líneas de efluentes a una unidad de tratamiento multicontaminante. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 7 (2), 151-162.
- Hua, W., Bennett, E. R., Letcher, R. J. (2006). Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. *Water Research* 40, 2259-226.
- ICIS (2016). *Independent Chemical Information Service*, <http://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/>
- Irmak, S., Erbatur, O., Akgerman, A. (2015). Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *Journal of Hazardous Materials B126*, 54-62.
- Jagannathan, M., Grieser, F., Ashokkumar, M. (2013). Sonophotocatalytic degradation of paracetamol using TiO_2 and Fe^{3+} . *Separation and Purification Technology* 103, 114–118.
- Jeżowski, J. (2010). Review of water network design methods with literature annotations. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, 4475-4516.
- Jones, O. A. H., Voulvoulis, N., Lester, J. N. (2004). Potential ecological and human health risks associated with the presence of pharmaceutically active compounds in the aquatic environment. *Critical Reviews in Toxicology* 34(4), 335–350
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. (2008). The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research* 42, 3498-3518.
- Kim, S. D., Choa, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J., Snyder, S. A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* 41, 1013-1021.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environmental International* 35, 402-417.
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S.D., Barber, L. B., Buxton, H. T. (2002). Pharmaceuticals, Hormones and other organic wastewater

Referencias Bibliográficas

contaminants in U.S. streams 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science & Technology* 36 (6), 1202-1211.

Kostich, M. S., Batt, A. L., Lazorchak, J. M. (2014). Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. *Environmental Pollution* 184, 354-359.

Kovalova, L., Siegrist, H., Singer, H., Wittmer, A., McArdel, C. S. (2012). Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination. *Environmental Science & Technology* 46, 1536 -1545.

Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., Ward, R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution* 163, 287-303.

Le, T. X. H., Charmette, C., Bechelany, M., Cretin, M. (2016). Facile preparation of porous carbon cathode to eliminate paracetamol in aqueous medium using electro-Fenton system. *Electrochimica Acta* 188, 378-384.

Lin, A. Y. C., Tsai, Y. T. (2009). Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Science of the Total Environment* 407, 3793-3802.

Lishman, L., Smyth, S. A., Sarafin, K., Kleywegt, S., Toito J. (2006). Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of the Total Environment* 367, 544-558.

Liu, Z. H., Shi, J., Liu, Z. Y. (2012). Design of distributed wastewater treatment systems with multiple contaminants. *Chemical Engineering Journal* 228, 381-391.

Liu, Z. H., Shi, J., Liu, Z. Y. (2012). Design of wastewater treatment networks with single contaminant. *Chemical Engineering Journal* 192, 315-325.

Lu, Y. Y., Hu, Y. D., Zhang, X. L., Wu, L. Y., Liu, Q.Z. (2007). Optimum design of reverse osmosis system under different feed concentration and product specification. *Journal of Membrane Science* 287, 219-229.

Mahamuni, N. N., Adewuyi, Y. G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 990-1003.

Meador, J. P., Yeh, A., Young, G., Gallagher, E. P. (2016). Contaminants of emerging concern in a large temperate estuary. *Environmental Pollution* 213, 254-267.

Melin, G. (2000). *Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) From Drinking Water: Air Stripping, Advanced Oxidation Processes, Granular*

Activated Carbon, Synthetic Resin Sorbents. 2nd edition, Center for Groundwater Restoration and Protection, National Water Research Institute.

Mendoza, A., Aceña, J., Pérez, S., López de Alda, M., Barceló, D., Gil, A., Valcárcel, Y. (2015). Pharmaceuticals and iodinated contrast media in a hospital waste-water: A case study to analyse their presence and characterise their environmental risk and hazard. *Environmental Research* 140, 225–241.

Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar, C. A., Luna, R. A., Montalvo, C. (2012). Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 243, 130–138.

Nikolaou, A., Meric, S., Fatta, D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387, 1225–1234.

Núñez-Serna, R. I., Zamora, J. M. (2016). NLP model and stochastic multi-start optimization approach for heat exchanger networks. *Applied Thermal Engineering* 94, 458–471.

Oliveira, T.S., Murphy, M., Mendola, N., Wong, V., Carlsson, D. Waring, L. (2015). Characterization of Pharmaceuticals and Personal Care products in hospital effluent and waste water influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS. *Science of the Total Environment* 518–519, 459–478.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of the Total Environment* 409, 4141–4166.

Pauwels, B., Verstraete, W. (2006). The treatment of hospital wastewater: an appraisal. *Journal of Water and Health* 04, 405-416.

Perrodin, Y., Christine, B., Sylvie, B., Alain, D., Jean-Luc, B. K., Cécile, C. O., Audrey, R., Elodie, B. (2013). A priori assessment of ecotoxicological risks linked to building a hospital. *Chemosphere* 90, 1037–1046.

Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research* 72, 3-27.

Petrović, M., Gonzalez, S., Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry* 22, 685-696.

Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. A., Prados-Joya, G., Raúl Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93, 1268–1287.

Saif, Y., Elkamel, A., Pritzker, M. (2008). Optimal design of reverse-osmosis networks for wastewater treatment. *Chemical Engineering and Processing* 47, 2163-2174.

Referencias Bibliográficas

- Stackelber, P. E., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Henderson, Alden K., Reissman, D. B. (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water treatment plant. *Science of the Total Environment* 329, 99–113.
- Tan, C., Gao, N., Zhou, S., Xiao, Y., Zhuang, Z. (2014). Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal* 253, 229–236.
- Ternes TA, Joss A. (2006). *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management*. IWA Publishing.
- Ternes, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 32 (11), 3245-3260.
- Ting, L., Castro, P. M., Zhimin, L. (2016). Models and relaxations for the wastewater treatment design problem. *Chemical Engineering Research and Design* 106, 191-204.
- Torun, M., Gültekin, Ö., Şolpan, D., Güven, O. (2015). Mineralization of paracetamol in aqueous solution with advanced oxidation processes. *Environmental Technology* 36, 970-982.
- Towler G., Sinnott, R. (2013). *Chemical Engineering Design Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. 2nd edition, Elsevier.
- Trovó, A. G., Nogueira, R. F. P., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Malato, S. (2012). Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. *Water Research* 46, 5374-5380.
- Velichkova, F., Julcour-Lebigue, C., Koumanova, B., Delmas, H. (2013). Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano) particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1, 1214–1222.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology* 389, 416–428.
- Verlicchi, P., Aukidy, M. A., Galletti, A., Petrović, M., Barceló, D. (2012). Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment* 430, 109–118.
- Villaroel, E., Silva-Agredo, J., Petrier, C., Taborda, G., Torres-Palma, R. A. (2014). Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and water matrix. *Ultrasonics Sonochemistry* 21, 1763–1769.
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., d'Ischia, M. (2002). Advanced oxidation chemistry of paracetamol UV/H₂O₂-induced hydroxylation/degradation pathways and 15N-aided

inventory of nitrogenous breakdown products. *The Journal of Organic Chemistry* 67, 6143-6151.

Vulliet, E., Cren-Olivé, C., Grenier-Loustalot, M. F. (2011). Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environmental Chemistry Letters* 9, 103–114.

Wang, Y. P., Smith, R., Design of distributed effluent treatment systems. *Chemical Engineering Science* 49, 3127-3145.

Yang, L., Yu, L. E., Ray, M. B. (2008). Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research* 42, 3480-3488.

Ying-Shih, M. (2012). Short review: Current trends and future challenges in the application of sono-Fenton oxidation for wastewater treatment. *Sustainable Environment Research* 22(5), 271-278.

Ying-Shiha, M., Chi-Fanga, S., Jih-Gaw, L. (2010). Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials* 178, 320–325.

Zamora-Mata, J. M., Hernández-Suárez, R., Castellanos-Fernández, J. (2004). Modelo de programación lineal para asistir en el diseño de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 3, 121-134.

Apéndice A

Análisis Dimensional de las Expresiones de Costos

En este apéndice se presenta el análisis dimensional de las expresiones para la estimación de costos asociados al proceso de oxidación sono-Fenton.

- Costo de las unidades de ultrasonido

$$CP_{US} = CU_{US} N_{US} \quad (\text{A.1})$$

Donde:

$$CU_{US} [=] \text{USD}$$

$$N_{US} [=] \text{adimensional}$$

$$CP_{US} [=] \text{USD}$$

- Número de unidades de ultrasonido

$$N_{US} = \left(\frac{\varepsilon_{US}}{E_{US}} \right) \cdot V \quad (\text{A.2})$$

Donde:

$$\varepsilon_{US} [=] \frac{\text{W}}{\text{L}}$$

$$E_{US} [=] \text{W}$$

$$V [=] \text{L}$$

$$N_{US} [=] \left(\frac{\text{W}}{\text{L}} \right) \left(\frac{1}{\text{W}} \right) (\text{L}) [=] \text{adimensional}$$

- Costos directos de instalación de las unidades de ultrasonido

$$CI_{US} = 1.4 \cdot CP_{US} \quad (\text{A.3})$$

Donde:

$$CP_{US} [=] \text{USD}$$

$$CP_{US} [=] \text{USD}$$

- Costos indirectos de instalación de las unidades de ultrasonido

$$COP_{US} = 0.15 \cdot CI_{US} \quad (\text{A.4})$$

Donde:

$$CI_{US} [=] \text{USD}$$

$$COP_{US} [=] \text{USD}$$

- Costos de ingeniería de las unidades de ultrasonido

$$CE_{US} = 0.15 \cdot (CI_{US} + COP_{US}) \quad (\text{A.5})$$

Donde:

$$CI_{US} [=] \text{USD}$$

$$COP_{US} [=] \text{USD}$$

$$CE_{US} [=] 0.15(\text{USD} + \text{USD}) [=] \text{USD}$$

- Cargos por contingencia asociados a las unidades de ultrasonido

$$CCN_{US} = 0.2 \cdot (CI_{US} + COP_{US} + CE_{US}) \quad (\text{A.6})$$

Donde:

$$CI_{US} [=] \text{USD}$$

$$COP_{US} [=] \text{USD}$$

$$CE_{US} [=] \text{USD}$$

$$CCN_{US} [=] 1.2(\text{USD} + \text{USD} + \text{USD}) [=] \text{USD}$$

- Inversión de capital para la compra de las unidades de ultrasonido

$$CC_{US} = CI_{US} + COP_{US} + CE_{US} + CCN_{US} \quad (\text{A.7})$$

Donde:

$$CI_{US} [=] \text{USD}$$

$$COP_{US} [=] \text{USD}$$

$$CE_{US} [=] \text{USD}$$

$$CCN_{US} [=] \text{USD}$$

$$CC_{US} [=] \text{USD} + \text{USD} + \text{USD} + \text{USD} [=] \text{USD}$$

Apéndice A

- Factor de anualización de los costos de capital

$$FA = \frac{r(1+r)^n}{(1+r)^n - 1} \quad (\text{A.8})$$

El factor de anualización es una correlación empírica, dónde:

$$r [=] \%$$

$$n [=] \text{años}$$

$$FA [=] \frac{1}{\text{año}}$$

- Costo anualizado de las unidades de tratamiento

$$CCA_{US} = FA \cdot CC_{US} \quad (\text{A.9})$$

Donde:

$$FA [=] \frac{1}{\text{año}}$$

$$CC_{US} [=] \text{USD}$$

$$CCA_{US} [=] \left(\frac{1}{\text{año}} \right) \text{USD} [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

- Costo de adquisición del reactor

$$CP_R = CF_R + C_R \cdot (10^{-3}V)^{\beta_R} \quad (\text{A.10})$$

La expresión (A.10), es una relación empírica, dónde:

$$CF_R [=] \text{USD}$$

$$V [=] \text{L}$$

$$CP_R [=] \frac{\text{USD}}{\text{L}^{-\beta_R}}$$

- Costos de instalación del reactor

$$CI_R = FC_R \cdot CP_R \quad (\text{A.11})$$

Donde:

$$FC_R [=] \text{adimensional}$$

$$CP_R [=] \text{USD}$$

$$CI_R [=] \text{USD}$$

- Costos de instalación del reactor fuera del límite de baterías

$$CO_R = 0.3 \cdot CI_R \quad (\text{A.12})$$

Donde:

$$CI_R [=] \text{USD}$$

$$CO_R [=] \text{USD}$$

- Costo de ingeniería del reactor

$$CE_R = 0.3 \cdot (CI_R + CO_R) \quad (\text{A.13})$$

Donde:

$$CI_R [=] \text{USD}$$

$$CO_R [=] \text{USD}$$

$$CE_R [=] 0.3(\text{USD} + \text{USD}) [=] \text{USD}$$

- Cargos por contingencia asociados al reactor

$$CCN_R = 0.1 \cdot (CI_R + CO_R) \quad (\text{A.14})$$

Donde:

$$CI_R [=] \text{USD}$$

$$CO_R [=] \text{USD}$$

$$CCN_R [=] 0.1(\text{USD} + \text{USD}) [=] \text{USD}$$

- Inversión de capital para la compra del reactor

$$CC_R = CI_R + CO_R + CE_R + CCN_R \quad (\text{A.15})$$

Donde:

$$CI_R [=] \text{USD}$$

$$CO_R [=] \text{USD}$$

$$CE_R [=] \text{USD}$$

$$CCN_R [=] \text{USD}$$

$$CC_R [=] \text{USD} + \text{USD} + \text{USD} + \text{USD} [=] \text{USD}$$

Apéndice A

- Costo anualizado del reactor

$$CCA_R = FA \cdot CC_R \quad (A.16)$$

Donde:

$$FA [=] \frac{1}{\text{año}}$$

$$CC_R [=] \text{USD}$$

$$CCA_R [=] \left(\frac{1}{\text{año}} \right) \text{USD} [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

- Tiempo anual requerido para el muestreo/análisis de efluentes

En este trabajo, se asume que una semana tiene 168 h.

$$AST = \frac{FS}{168} \cdot SF \cdot ST \quad (A.17)$$

Donde:

$$FS [=] \frac{\text{h}}{\text{año}}$$

$$SF [=] \frac{\text{muestras}}{\text{semana}}$$

$$ST [=] \frac{\text{h}}{\text{muestra}}$$

$$AST [=] \left(\frac{\text{h}}{\text{año}} \right) \left(\frac{\text{muestra}}{\text{semana}} \right) \left(\frac{\text{h}}{\text{muestra}} \right) \left(\frac{\text{semana}}{168 \text{ h}} \right) [=] \frac{\text{h}}{\text{año}}$$

- Tiempo anual requerido para labores

$$LT = GLT + SLT + AST \quad (A.18)$$

Donde:

$$GLT [=] \frac{\text{h}}{\text{año}}$$

$$SLT [=] \frac{\text{h}}{\text{año}}$$

$$AST [=] \frac{\text{h}}{\text{año}}$$

$$LT [=] \frac{\text{h}}{\text{año}} + \frac{\text{h}}{\text{año}} + \frac{\text{h}}{\text{año}} [=] \frac{\text{h}}{\text{año}}$$

- Costo anual de mano de obra

$$COL = CL \cdot LT \quad (A.19)$$

Donde:

$$CL [=] \frac{\text{USD}}{\text{h}}$$

$$LT [=] \frac{\text{h}}{\text{año}}$$

$$COL [=] \left(\frac{\text{USD}}{\text{h}} \right) \left(\frac{\text{h}}{\text{año}} \right) [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

- Costo anual de los análisis a las muestras de efluentes

$$COA = CAN \cdot AST \quad (A.20)$$

Donde:

$$CAN [=] \frac{\text{USD}}{\text{h}}$$

$$AST [=] \frac{\text{h}}{\text{año}}$$

$$COA [=] \left(\frac{\text{USD}}{\text{h}} \right) \left(\frac{\text{h}}{\text{año}} \right) [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

- Costo anual de mantenimiento a las unidades de ultrasonido

$$CM_{US} = 0.005 \cdot CP_{US} \quad (A.21)$$

Donde:

El coeficiente de CP_{US} , es un porcentaje anual.

$$CP_{US} [=] \text{USD}$$

$$CM_{US} [=] \left(\frac{\%}{\text{año}} \right) (\text{USD}) [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

- Costo anual de mantenimiento al reactor

$$CM_R = 0.03 \cdot CP_R \quad (A.22)$$

Donde:

El coeficiente de CP_R , es un porcentaje anual.

Apéndice A

$$CP_R [=] \text{USD}$$

$$CM_R [=] \left(\frac{\%}{\text{año}} \right) (\text{USD}) [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

- Costo anual de mantenimiento a la unidad de tratamiento

$$COM = CM_{US} + CM_R \quad (\text{A.23})$$

Donde:

$$CM_{US} [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

$$CM_R [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

$$COM [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}} + \frac{\text{USD}}{\text{año}} [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

- Consumo anual de energía de las unidades de ultrasonido

$$AE_{US} = 10^{-3} \cdot FS \cdot EC_{US} \quad (\text{A.24})$$

Donde:

$$FS [=] \frac{\text{h}}{\text{año}}$$

$$EC_{US} [=] \text{W}$$

$$AE_{US} [=] \left(\frac{\text{h}}{\text{año}} \right) (\text{W}) \left(\frac{\text{kW}}{10^{-3} \text{W}} \right) [=] \frac{\text{kWh}}{\text{año}}$$

- Consumo anual de energía del agitador del reactor

$$AE_R = 10^{-3} \cdot FS \cdot EC_R \quad (\text{A.25})$$

Donde:

$$FS [=] \frac{\text{h}}{\text{año}}$$

$$EC_R [=] \text{W}$$

$$AE_R [=] \left(\frac{\text{h}}{\text{año}} \right) (\text{W}) \left(\frac{\text{kW}}{10^{-3} \text{W}} \right) [=] \frac{\text{kWh}}{\text{año}}$$

- Estimación de la potencia de las unidades de ultrasonido

$$EC_{US} = \varepsilon_{US} \cdot V \quad (\text{A.26})$$

Donde:

$$\varepsilon_{US} [=] \frac{W}{L}$$

$$V [=] L$$

$$EC_{US} [=] \left(\frac{W}{L} \right) (L) [=] W$$

- Estimación de la potencia del agitador del reactor

$$EC_R = \varepsilon_R \cdot V \quad (A.27)$$

Donde:

$$\varepsilon_R [=] \frac{W}{L}$$

$$V [=] L$$

$$EC_R [=] \left(\frac{W}{L} \right) (L) [=] W$$

- Costo anual de la energía eléctrica para el sistema de tratamiento

$$COE = CEL \cdot (AE_{US} + AE_R) \quad (A.28)$$

Donde:

$$CEL [=] \frac{USD}{kWh}$$

$$AE_{US} [=] \frac{kWh}{año}$$

$$AE_R [=] \frac{kWh}{año}$$

$$COE [=] \left(\frac{USD}{kWh} \right) \left(\frac{kWh}{año} + \frac{kWh}{año} \right) [=] \frac{USD}{año}$$

- Costo anual del sulfato ferroso heptahidratado

$$CO_{RB} = CU_{RB} \cdot C_{RB} \cdot ta \quad (A.29)$$

Donde:

$$CU_{RB} [=] \frac{USD}{kg FeSO_4 \cdot 7H_2O}$$

Apéndice A

$$C_{RB} [=] \frac{\text{kg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{L}}$$

$$ta [=] \frac{\text{L}}{\text{año}}$$

$$CO_{RB} [=] \left(\frac{\text{USD}}{\text{kg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{\text{kg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{L}} \right) \left(\frac{\text{L}}{\text{año}} \right) [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

- Costo anual del peróxido de hidrógeno al 50% peso/peso

$$CO_{RC} = CU_{RC} \cdot C_{RC} \cdot ta \quad (\text{A.30})$$

Donde:

$$CU_{RC} [=] \frac{\text{USD}}{\text{kg H}_2\text{O}_2 \text{ al } 50\%}$$

$$C_{RC} [=] \frac{\text{kg H}_2\text{O}_2 \text{ al } 50\%}{\text{L}}$$

$$ta [=] \frac{\text{L}}{\text{año}}$$

$$CO_{RC} [=] \left(\frac{\text{USD}}{\text{kg H}_2\text{O}_2 \text{ al } 50\%} \right) \left(\frac{\text{kg H}_2\text{O}_2 \text{ al } 50\%}{\text{L}} \right) \left(\frac{\text{L}}{\text{año}} \right) [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

- Consumo de sulfato ferroso heptahidratado

$$C_{RB} = 10^{-6} M_{RB} C_B \quad (\text{A.31})$$

Donde:

$$M_{RB} [=] \frac{\text{mg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{mmol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$$

$$C_{RB} [=] \frac{\text{mmol Fe}^{2+}}{\text{L}}$$

$$C_{RB} [=] \left(\frac{\text{mmol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{mmol Fe}^{2+}} \right) \left(\frac{\text{mg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{mmol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{\text{mmol Fe}^{2+}}{\text{L}} \right) \left(\frac{\text{kg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{10^6 \text{mg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \right) \\ [=] \frac{\text{kg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{L}}$$

- Consumo de peróxido de hidrógeno al 50%

$$C_{RC} = 10^{-6} M_{RC} \frac{C_C}{x_C} \quad (\text{A.32})$$

Donde:

$$M_{RC} [=] \frac{\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ al } 50\%}{\text{mmol H}_2\text{O}_2 \text{ al } 50\%}$$

$$C_{RC} [=] \frac{\text{mmol H}_2\text{O}_2}{\text{L}}$$

$$C_{RC} [=] \left(\frac{\text{mg H}_2\text{O}_2}{\text{mmol H}_2\text{O}_2} \right) \left(\frac{\text{mmol H}_2\text{O}_2}{\text{L}} \right) \left(\frac{\text{kg H}_2\text{O}_2}{10^6 \text{mg H}_2\text{O}_2} \right) \left(\frac{\text{kg H}_2\text{O}_2 \text{ al } 50\%}{\text{kg H}_2\text{O}_2} \right) [=] \frac{\text{kg H}_2\text{O}_2 \text{ al } 50\%}{\text{L}}$$

- Flujo anual de efluente que circula a través de la unidad de tratamiento

$$ta = 60 \cdot FS \cdot t \quad (\text{A.33})$$

Donde:

$$FS [=] \frac{\text{h}}{\text{año}}$$

$$t [=] \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

$$ta [=] \left(\frac{60 \text{ min}}{\text{h}} \right) \left(\frac{\text{h}}{\text{año}} \right) \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right) [=] \frac{\text{L}}{\text{año}}$$

- Costo anual del reactivo Fenton

$$COR = CO_{RB} + CO_{RC} \quad (\text{A.34})$$

Donde:

$$CO_{RB} [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

$$CO_{RC} [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

$$COR [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}} + \frac{\text{USD}}{\text{año}} [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

- Costo de capital total anual del sistema de tratamiento

$$CCTA = CCA_{US} + CCA_R \quad (\text{A.35})$$

Donde:

$$CCA_{US} [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

Apéndice A

$$CCA_r [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

$$CCTA [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}} + \frac{\text{USD}}{\text{año}} [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

- Costo de operación y mantenimiento total anual del sistema de tratamiento

$$COTA = COL + COA + COM + COE + COR \quad (\text{A.36})$$

Donde:

$$COL [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

$$COA [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

$$COM [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

$$COE [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

$$COR [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

$$COTA [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}} + \frac{\text{USD}}{\text{año}} + \frac{\text{USD}}{\text{año}} + \frac{\text{USD}}{\text{año}} + \frac{\text{USD}}{\text{año}} [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

- Costo total anual del sistema de tratamiento

$$CTA = CCTA + COTA \quad (\text{A.37})$$

Donde:

$$CCTA [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

$$COTA [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

$$CTA [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}} + \frac{\text{USD}}{\text{año}} [=] \frac{\text{USD}}{\text{año}}$$

Apéndice B

Relaciones entre Variables del Sistema de Tratamiento con Oxidación Sono-Fenton

En este apartado se presentan algunas expresiones que exhiben la relación que guardan ciertas variables del Modelo PA, y que en el modelo mismo no resultan evidentes. Dichas relaciones son de especial utilidad cuando se requiere generar un diseño preliminar del sistema de tratamiento de manera heurística, como se ilustró en la Sección 5.4.1.

Considérense las ecuaciones (4.8) a (4.12) de Modelo PA que se re-escriben a continuación.

$$\Delta m_A = 10^{-3} \hat{R}_A \cdot t \cdot cin_A \quad (4.8)$$

$$\hat{R}_A = \frac{cin_A - cout_A}{cin_A} \quad (4.9)$$

$$-r_A = k \cdot cout_A \quad (4.10)$$

$$k = a_1 e^{b_1 \cdot C_B} + a_2 e^{b_2 \cdot C_C} \quad (4.11)$$

$$\frac{t}{V} cin_A - \frac{t}{V} cout_A + r_A = 0 \quad (4.12)$$

Sustituyendo (4.10) en (4.12) se genera la relación (B.1).

$$\begin{aligned} \frac{t}{V} cin_A - \frac{t}{V} cout_A - k \cdot cout_A &= 0 \\ t cin_A - t cout_A &= k V cout_A \end{aligned} \quad (B.1)$$

Por otro lado, al sustituir (4.9) en (4.8) se obtiene (B.2).

$$\begin{aligned} \Delta m_A &= 10^{-3} \left(\frac{cin_A - cout_A}{cin_A} \right) \cdot t \cdot cin_A \\ 10^3 \Delta m_A &= t cin_A - t cout_A \end{aligned} \quad (B.2)$$

Apéndice B

Al sustituir (B.1) en (B.2), se tiene la expresión (B.3), misma que puede representarse como (B.4), (B.5) o (B.6), según sea la variable que se desee evaluar.

$$10^3 \Delta m_A = k V \text{ cout}_A \quad (\text{B.3})$$

$$k = \frac{10^3 \Delta m_A}{V \text{ cout}_A} \quad (\text{B.4})$$

$$\text{cout}_A = \frac{10^3 \Delta m_A}{k V} \quad (\text{B.5})$$

$$V = \frac{10^3 \Delta m_A}{k \text{ cout}_A} \quad (\text{B.6})$$

A partir de (4.10), la expresión (B.3) resulta equivalente a (B.7), ésta última permite visualizar claramente la relación que guardan la carga másica degradada en la unidad de tratamiento Δm_A , y la velocidad de degradación del paracetamol $-r_A$.

$$10^3 \Delta m_A = -r_A V \quad (\text{B.7})$$

Para determinar la relación entre la tasa de degradación del paracetamol y la velocidad en que ésta ocurre, se sustituye $10^3 \Delta m_A$ de (B.3) en (4.8), para obtener (B.8).

$$k V \text{ cout}_A = \hat{R}_A t \text{ cin}_A$$

$$\hat{R}_A = \frac{k V \text{ cout}_A}{t \text{ cin}_A}$$

$$\hat{R}_A = \frac{(a_1 e^{b_1 \cdot C_B} + a_2 e^{b_2 \cdot C_C}) V \text{ cout}_A}{t \text{ cin}_A}$$

$$\hat{R}_A = \frac{-r_A V}{t \text{ cin}_A} \quad (\text{B.8})$$

Considerando ahora (4.11), se desea generar expresiones con las que sea posible determinar la concentración de alguno de los dos reactivos (C_B o C_C), en función del otro y de un valor

determinado para la función de velocidad de oxidación k . Para ello, se sigue el procedimiento que se presenta a continuación hasta obtener (B.9), dónde $C_B = C_B(C_C, k)$.

$$\begin{aligned}
 a_1 e^{b_1 C_B} &= k - a_2 e^{b_2 C_C} \\
 e^{b_1 C_B} &= \frac{k - a_2 e^{b_2 C_C}}{a_1} \\
 \ln(e^{b_1 C_B}) &= \ln\left(\frac{k - a_2 e^{b_2 C_C}}{a_1}\right) \\
 b_1 C_B &= \ln\left(\frac{k - a_2 e^{b_2 C_C}}{a_1}\right) \\
 C_B &= \frac{\ln(k - a_2 \cdot e^{b_2 C_C} / a_1)}{b_1} \tag{B.9}
 \end{aligned}$$

De forma semejante, se sigue el procedimiento para determinar $C_C = C_C(C_B, k)$, como se indica en (B.10)

$$\begin{aligned}
 a_2 e^{b_2 C_C} &= k - a_1 e^{b_1 C_B} \\
 e^{b_2 C_C} &= \frac{k - a_1 e^{b_1 C_B}}{a_2} \\
 \ln(e^{b_2 C_C}) &= \ln\left(\frac{k - a_1 e^{b_1 C_B}}{a_2}\right) \\
 b_2 C_C &= \ln\left(\frac{k - a_1 e^{b_1 C_B}}{a_2}\right) \\
 C_C &= \frac{\ln(k - a_1 e^{b_1 C_B} / a_2)}{b_2} \tag{B.10}
 \end{aligned}$$