

## NOTA TÉCNICA

### DEGRADACIÓN DE DESECHOS TÓXICOS PROVENIENTES DE LABORATORIOS UNIVERSITARIOS CON FOTO-FENTON SOLAR USANDO DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Katiuska RAMOS-JIMÉNEZ\* e Ygmar JIMÉNEZ-BARRIOS

Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Centro de Investigación y Extensión en Ambiente, Biología y Química (Ambioquim). Avenida Salvador Allende, Bárbula, Estado Carabobo, Venezuela, C. P. 2005

\*Autor de correspondencia: kramos@uc.edu.ve

*(Recibido enero 2015; aceptado agosto 2015)*

Palabras clave: procesos de oxidación avanzada, diseño central compuesto, contaminantes orgánicos

#### RESUMEN

Se investigó la degradación de desechos tóxicos (fenoles 2500 ppm y demanda química de oxígeno, DQO 67000 mg O<sub>2</sub>/L), con el proceso foto-Fenton solar. Se empleó un diseño central compuesto tipo estrella para estudiar el efecto del peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y del hierro (Fe), siendo el porcentaje de remoción de DQO la variable de respuesta. La concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue la variable significativa sobre la remoción de DQO. La condición óptima para remover 97 % de la DQO fue de 9 g/L de Fe (II) y de 220.7 g/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Los compuestos obtenidos de la degradación para la condición óptima fueron el ácido fórmico y el oxálico.

Key words: advanced oxidation processes, central composite design, organic contaminants

#### ABSTRACT

The degradation of toxic waste (phenols 2500 ppm and chemical oxygen demand, COD 67 000 mg O<sub>2</sub>/L) was investigated with the solar photo-Fenton process. A central composite star type design was used to study the effect of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and iron (Fe), being the removal percentage of COD the response variable. Hydrogen peroxide concentration was the significant variable on COD removal. The optimum condition to remove 97 % of COD was 9 g/L of Fe (II) and 220.7 g/L of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The obtained compounds of the degradation for the optimum condition were formic acid and oxalic acid.

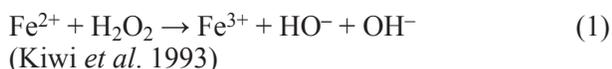
#### INTRODUCCIÓN

En Venezuela la descarga de materiales peligrosos, así como cualquier operación que los involucre, es regulada por la Ley sobre sustancias, materiales y desechos peligrosos (2001). En esta ley se

especifica que: “Toda persona natural o jurídica, pública o privada que posea, genere, use o maneje sustancias, materiales o desechos peligrosos, incluso aquellas sustancias, materiales o desechos que pudieran ser contaminantes persistentes o que pudieran ser capaces de agotar la capa de ozono,

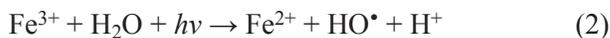
debe cumplir con las disposiciones de esta ley y con la reglamentación técnica que regula la materia". En Venezuela, las universidades no cuentan con sistemas de gestión para sus desechos peligrosos, por lo que los descargan principalmente en los desagües de los laboratorios y en la basura común. Colmenares (2014), en un estudio que realizó en la escuela de química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo (Venezuela), determinó que dicha escuela puede considerarse gran generadora de desechos peligrosos, ya que las sustancias peligrosas descartadas con riesgo clase 4 (sólidos o líquidos explosivos o inflamables sin presencia de llama, corrosivos, reactivos o tóxicos, con efectos potenciales peligrosos y perdurables en las personas o el ambiente) superan en un 85 % el límite establecido de 100 kg o más al año (según decreto 2635 de 1998). Enviar estos desechos a compañías externas de tratamiento es extremadamente caro y sólo transfiere el problema de manos. Por otra parte, algunos compuestos orgánicos son tóxicos para las bacterias, lo que hace inoperable un tratamiento biológico. Es por ello que el desarrollo de tratamientos para la eliminación de desechos peligrosos de laboratorios se ha convertido en una preocupación ambiental del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias y Tecnología (FaCyT) de la Universidad de Carabobo (Venezuela).

Los procesos de oxidación avanzada (POA), se perfilan como una alternativa atractiva desde el punto de vista técnico y ambiental para la degradación de efluentes recalitrantes. Un POA es aquél que se basa en la generación de especies fuertemente oxidantes con el objetivo de descomponer la materia orgánica contaminante. Dentro de las especies oxidantes destaca la generación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), pues tienen un potencial de oxidación muy fuerte ( $E_0 = 2.73 \text{ V}$ ; Malato-Rodríguez *et al.* 2004). Una aplicación es el proceso Fenton, el cual consiste en el uso de hierro (Fe) y de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), donde el ion ferroso inicia y cataliza la descomposición del peróxido resultando en la generación del radical hidroxilo, como se muestra en la ecuación 1:



El radical atacará al compuesto orgánico produciendo radicales orgánicos que pueden ser transformados por diferentes vías. Ha sido demostrado que el poder oxidante del proceso Fenton puede ser mejorado considerablemente en combinación con la irradiación UV o UV-visible, conocido entonces como proceso foto-Fenton (Muruganandham *et al.* 2014).

Dicho proceso se convierte en catalítico cuando el  $\text{Fe}^{3+}$  se reduce de nuevo a  $\text{Fe}^{2+}$  por acción de la radiación, como se muestra en la ecuación 2:



Así, continúa produciéndose la oxidación del ión ferroso por la acción oxidante del peróxido de hidrógeno, mientras que gracias a la fotorreducción, el ión férrico acumulado se reduce a ión ferroso en un ciclo continuo (Kiwi *et al.* 1993). Este proceso ha demostrado ser de gran utilidad para destruir los contaminantes orgánicos, tales como anilina, fenol, pentaclorofenol, nitrofenoles, entre otros (Sun *et al.* 2008).

Usar irradiación solar para este tipo de tratamientos ofrece un bajo costo y una fuente de energía amigable con el ambiente (Sun *et al.* 2008). El aprovechamiento de la luz solar para este tipo de procesos en Venezuela es conveniente, ya que por su potencial de energía solar de  $5.1 \text{ KWh/m}^2$  (promedio nacional) se puede catalogar como excelente fuente de energía solar aprovechable según estándares internacionales en esta materia (Posso *et al.* 2014).

En los experimentos tipo Fenton es muy importante tener en cuenta la dosis correcta de los reactivos peróxido y catalizador. Muchos estudios aplican el enfoque de mover un factor a la vez. En la actualidad existe un creciente reconocimiento de que esta práctica debe ser sustituida por una base sólida de métodos quimiométricos basados en el diseño estadístico de experimentos. Los análisis estadísticos son más eficientes, ya que representan los efectos de la interacción entre las variables estudiadas y determinan con más precisión la combinación de los niveles que produce el óptimo del proceso (Sakkas *et al.* 2010).

Benatti *et al.* (2006) utilizaron el proceso Fenton sin irradiación, para la degradación de una mezcla compleja de desechos de laboratorios académicos con contaminantes orgánicos cuya demanda química de oxígeno (DQO) inicial era  $2345 \text{ mg O}_2/\text{L}$ . Con esta técnica obtuvieron porcentajes de remoción de DQO del 92.3 %, y la optimizaron con la metodología de superficie respuesta. Asimismo, Martínez *et al.* (2013) estudiaron la remoción de materia orgánica medida como carbono orgánico total (COT), sobre un efluente proveniente de un laboratorio de análisis químico con el reactivo de Fenton. La mejor remoción encontrada fue de 88.8 % y determinaron que la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la temperatura de reacción tienen los efectos más significativos tanto en la eficiencia del proceso como en el costo de operación, lo que las convierte en variables a priorizar en la ejecución del tratamiento.

En esta investigación se expondrán los resultados del tratamiento por foto-Fenton solar de mezclas de desechos provenientes de diferentes laboratorios que tienen como característica común la presencia de compuestos fenólicos en altas concentraciones. Por tanto, estos desechos tienen un marcado carácter tóxico y no biodegradable y representan dentro de las instituciones de docencia, unos de los de más difícil tratamiento.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales

Los desechos líquidos a tratar se recolectaron de diferentes laboratorios del Departamento de Química de la FaCyT cuya característica principal fue la presencia de compuestos aromáticos como el fenol, así como, o, m y p-nitrofenoles, anilina y acetanilida. Se midió el volumen almacenado de cada desecho y se preparó una muestra compuesta (700 mL) en las mismas proporciones que si se mezclaran todos los desechos. De esta muestra compuesta se tomaron alícuotas de 50 mL para realizar los experimentos de degradación.

### Caracterización de la muestra

La composición del desecho fue realizada con base en los parámetros exigidos por la normativa ambiental venezolana para descargas a redes cloacales (Decreto 883, 1995). La muestra fue caracterizada en términos de pH, fenoles totales (método de la 4-aminoantipina HACH 8047), DQO (método a reflujo cerrado HACH 8000), nitratos (método de reducción de cadmio HACH 8039) y sulfatos (método turbidimétrico HACH 8051).

### Diseño experimental

Las dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de Fe (II), el pH, el tiempo de reacción y la temperatura son variables que determinan la eficiencia de los procesos Fenton (Díaz de Tuesta *et al.* 2014). En este caso el tiempo de reacción se fijó a 2 h (con base en estudios previos realizados), la temperatura y el pH se decidió no controlarlos, es decir permitir que evolucionaran según las condiciones propias del proceso de degradación.

Se estudió el efecto de los factores concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y concentración de Fe (II) con un diseño central compuesto tipo estrella rotatorio, ya que en principio no se tenía certeza de la ubicación de la respuesta óptima dentro de la región considerada. Este diseño consta de tres series de experimentos: (i) un diseño factorial puro que requiere la realización de 2<sup>k</sup>

experimentos (todas las posibles combinaciones de los valores codificados entre 1 y -1) siendo k el número de variables (para k = 2, cuatro experimentos), (ii) los puntos axiales o estrella que implican la realización de 2<sup>k</sup> experimentos, (para dos variables son cuatro experimentos) y (iii) dos réplicas del punto central. Las concentraciones requeridas de reactivos fueron determinadas con base en la DQO de la muestra compuesta, siendo necesaria la realización de pruebas preliminares para determinar concentraciones efectivas de Fe (II) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obteniendo de este estudio preliminar como dosis apropiada 150 g/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 10 g/L de Fe (II) en 2 h de irradiación. Este valor se tomó como referencia para fijar los niveles del diseño de experimentos. Por lo que para este diseño fue necesario hacer 10 experimentos variando dentro de los siguientes rangos: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100-200 g/L y Fe (II): 3-15 g/L. Las diferentes condiciones experimentales se reflejan en el **cuadro I**. Como variable de respuesta se empleó el porcentaje de remoción de la DQO, definida por la ecuación 3:

$$\text{Remoción de DQO (\%)} = \frac{DQO_o - DQO}{DQO_o} * 100 \quad (3)$$

Donde la DQO<sub>o</sub> es la DQO antes del proceso foto-Fenton (mg O<sub>2</sub>/L) y la DQO es el valor después del proceso. Los datos experimentales fueron analizados con un programa estadístico.

### Reacción de oxidación

Para la degradación foto asistida, primero se ajustó el pH inicial del desecho con NaOH sólido (Merck, 99 %), a un valor de 2.6 (Rodríguez *et al.* 2005) debido a que el pH inicial del desecho fue de 1. Para la reacción de oxidación se realizó un montaje (**Fig. 1**) que consistió en un balón de tres bocas (Kimax de 0.25 L), en una de las bocas se conectó un refrigerante (control de volátiles), en la otra un termómetro y en la tercera un embudo para la adición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este sistema se colocó sobre una plancha con agitación magnética de superficie aluminizada, con exposición al sol entre las 10:30 am y las 12:30 pm en los meses de febrero y marzo de 2012, en los jardines del edificio de Química de la FaCyT Bárbula, Venezuela (67°56', 10°10', 430 msnm). Todos los experimentos se llevaron a cabo en días soleados y relativamente despejados. La radiación solar promedio fue de 283 ± 23 W/m<sup>2</sup>, determinada mediante la ecuación 4:

$$R_s = k_{RS} \times \sqrt{T_{\text{máx}} - T_{\text{mín}}} \times R_a \quad (4)$$

(Samani 2000)

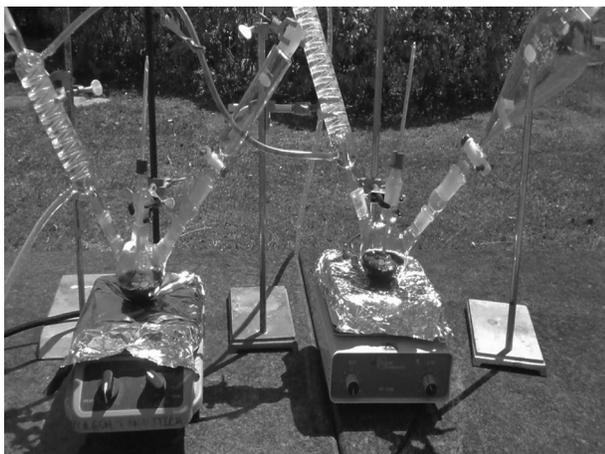


Fig. 1. Montaje experimental para el tratamiento de desechos

Donde  $R_s$  es la cantidad de radiación que llega a un plano horizontal en la superficie terrestre,  $R_a$  la radiación solar recibida en la parte superior de la atmósfera terrestre sobre una superficie horizontal y expresada en  $\text{MJ}/\text{m}^2$  día, cuyo valor depende del mes, del año y de la latitud del lugar. Las temperaturas máximas y mínimas ( $T_{\text{máx}}$  y  $T_{\text{mín}}$ ) fueron registradas durante el día en una estación meteorológica cercana al sitio de los experimentos y  $k_{R_s}$  es un coeficiente de ajuste (0.19).

Para el proceso de degradación se colocaron 50 mL del desecho. Se dosificaron las cantidades necesarias de los reactivos en función de las condiciones de cada experimento (**Cuadro I**). La concentración de Fe (II) se logró al añadir la cantidad necesaria de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 99 %) en una sola carga.

La reacción Fenton fue iniciada por adición secuencial de la cantidad requerida de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Panreac, 38 % p/v) en cuatro fracciones de igual volumen a intervalos de 30 min para moderar el aumento de temperatura que se produce cuando la reacción procede y minimizar las pérdidas del radical hidroxilo (el tiempo de vida media de los radicales hidroxilo es de sólo microsegundos, por tanto debe ser generado constantemente en el medio; Kenfack 2006). Una vez concluidas las 2 h de reacción, se adicionó hidróxido de sodio (NaOH) 6 M ajustando el pH a un valor próximo a 10 para precipitar el hierro presente en el desecho tratado. La solución sobrenadante se separó del lodo generado por centrifugación (20 min, 2500 rpm). De la solución sobrenadante se tomaron alícuotas y se preservaron (se ajustó el pH a 2 y se refrigeró a 4 °C) para luego ser analizadas.

### Caracterización del desecho tratado

La muestra tratada que presentó mayor degradación se caracterizó con base en los mismos parámetros analizados en el desecho original. Adicionalmente, en esta muestra se identificaron los principales productos de degradación por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés). Se utilizó un cromatógrafo líquido modular (Waters), constituido por los siguientes módulos: sistema de inyección de muestras, modelo U6K, detector de UV modelo 2485, sistema de bombeo, modelo 510 HPLC, columna cromatográfica analítica de fase reversa (200 mm, 4.6 mm; 5  $\mu\text{m}$  de Restek). La fase móvil fue agua:metanol (60:40) ligeramente acidificada (pH 5, con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; Paradowska 2004) con el detector operando a 220 nm

**CUADRO I.** DISEÑO CENTRAL COMPUESTO TIPO ESTRELLA PARA ESTUDIAR EL EFECTO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN EL TRATAMIENTO DE DESECHOS

Variable codificada	Localización en el diseño	Condición experimental (Variable natural)	
		[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] g de $\text{H}_2\text{O}_2$ /L de desecho	[Fe] g de Fe/L de desecho
-1	-1	100	3
-1	+1	100	15
+1	-1	200	3
+1	+1	200	15
0	0	150	9
0	0	150	9
0	+1.414	150	17.4
+1.414	0	220.7	9
-1.414	0	79.3	9
0	-1.414	150	0.514

**CUADRO II.** CONCENTRACIÓN DE LOS COMPONENTES DEL DESECHO NO TRATADO DE LABORATORIO Y SU COMPARACIÓN CON LOS VALORES PERMISIBLES

Parámetro	Valores obtenidos	Valores máximos permisibles de descarga a redes cloacales
Demanda química de oxígeno (mg O <sub>2</sub> /L)	67 000	900
pH	1	6-9
Nitratos (expresado como nitrógeno; mg/L)	2 700	40
Sulfatos (mg/L)	140 000	400
Fenoles totales (mg/L)	2 500	0.5

(Ding *et al.* 2006), un flujo de 0.5 mL/min y un volumen de inyección de 15 µL. La identificación de los productos se llevó a cabo por comparación de los tiempos de retención con patrones (fenol, hidroquinona, ácidos oxálico, acético y fórmico). La concentración de Fe se determinó por espectrofotometría de absorción atómica a la llama (equipo GBC modelo 932AA) a una longitud de onda de 248 nm. Al lodo obtenido del proceso de precipitación del Fe, se le realizó un espectro FT-IR con un espectrofotómetro de infrarrojo y transformada de Fourier (FTIR-8400S Shimadzu).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización del desecho antes del tratamiento

Según los resultados de los análisis químicos, los componentes del desecho inicialmente sobrepasaban ampliamente los límites de concentración permisibles para las descargas al compararlos con los valores exigidos por la normativa ambiental, tal como se observa en el **cuadro II**. En este cuadro se evidencia el carácter contaminante de estos desechos y la necesidad de la aplicación de un tratamiento para poder ser descargado a las redes cloacales.

### Descripción del proceso de degradación

Para iniciar el proceso foto-Fenton, se adicionó de manera secuencial el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con lo que la solución se ennegreció y al mismo tiempo ocurrió un aumento significativo de la temperatura (desde 30 °C hasta temperaturas mayores a 70 °C en algunos experimentos). Posteriormente, la solución comienza a aclarar para dar un color ocre y consecuentemente la temperatura disminuye (55 °C). Este color se puede deber a los compuestos intermediarios, como los fenólicos que se degradan a anillos dihidroxilados (catecol, resorcinol e hidroquinona; López-Ojeda *et al.* 2011). Al finalizar el proceso de degradación solar (2 h), la solución se tornó de un color marrón rojizo posiblemente por la formación de complejos entre el Fe y los compuestos orgánicos.

### Análisis estadístico de los resultados

El modelo propuesto para la respuesta (Remoción de DQO en %) se describió mediante el ajuste de los datos experimentales (**Cuadro III**) con la siguiente ecuación polinomial de segundo orden (ec. 5):

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{12}X_1X_2 \tag{5}$$

**CUADRO III.** VALORES DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO), PORCENTAJE DE REMOCIÓN Y VOLUMEN DE LODO PARA EL DESECHO TRATADO CON EL PROCESO FOTO-FENTON

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] g de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L de desecho	[Fe] g de Fe/L de desecho	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Remoción DQO (%)	Volumen de lodo producido (mL)
150	0.514	21 000	70.14	0.5
200	15	2 760	95.88	12.0
220.7	9	1 793	97.32	7.2
79.3	9	9 120	86.00	6.5
100	3	9 176	83.30	5.5
200	3	3 484	94.80	3.0
150	9	4 446	93.36	7.8
100	15	4 956	92.60	10.0
150	9	3 584	94.65	7.8
150	17.4	6 075	90.10	10.5

Donde Y representa la variable dependiente, remoción DQO (%) y las X representan las variables independientes (concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y concentración de Fe (II)), B<sub>0</sub> representa la razón o el valor de la respuesta ajustado en el punto central y B<sub>i</sub>, B<sub>ii</sub> y B<sub>ij</sub> representan los coeficientes de regresión lineal, cuadrático y de interacciones. El análisis de regresión de los datos experimentales fue realizado para observar la significatividad de los efectos de las variables del proceso (Xi) sobre la respuesta analizada (Y). Se utilizó un alfa (α) con nivel de confianza de 0.05 (Díaz de Tuesta *et al.* 2014).

Se realizó el análisis estadístico para todos los resultados experimentales del **cuadro III** y se obtuvo un coeficiente de determinación ajustado (R<sup>2</sup> ajustado) de 60 %. En este caso, los resultados no se ajustaron al modelo y adicionalmente ninguna variable presentó un valor de p menor a 0.05. Las variables e interacciones que sobrepasan el límite estadístico del valor p representan un aporte insignificante. Los resultados revelaron que cuando la concentración del ion ferroso fue de 0.514 g/L, la remoción de DQO fue la más baja. Como puede observarse en el **cuadro III**, la DQO en este caso es de 21 000 mg O<sub>2</sub>/L, aquí se pone en evidencia cómo, a pesar de tener una alta concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (150 g/L), si no existe una concentración de Fe (II) adecuada, la degradación de los contaminantes es baja, en comparación con los otros niveles de concentración de Fe (II). En este caso este valor está fuera de la región de búsqueda del mejor tratamiento, por lo que se decidió eliminar el resultado para el experimento cuyas condiciones son 150 g /L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 0.514 g/L de Fe (II).

Los resultados del análisis estadístico, cuando se elimina ese valor, se muestran en el **cuadro IV**. El

modelo matemático (ec. 6) que mejor representa el comportamiento del nuevo sistema es el siguiente:

$$\begin{aligned} \text{Remoción de DQO (\%)} = & 55.96 + 0.105[\text{H}_2\text{O}_2] \\ & + 4.60[\text{Fe}] + 0.00010[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \\ & - 0.0068[\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Fe}] - 0.153[\text{Fe}]^2 \end{aligned} \quad (6)$$

La variable significativa fue la concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (p < 0.05). El valor del coeficiente de determinación (0.943) y el coeficiente de determinación ajustado (0.847) indican que el modelo cuadrático desarrollado podría describir adecuadamente el comportamiento del sistema en el rango seleccionado (Bianco *et al.* 2011, Ghafoori *et al.* 2014, Ghafoori *et al.* 2015).

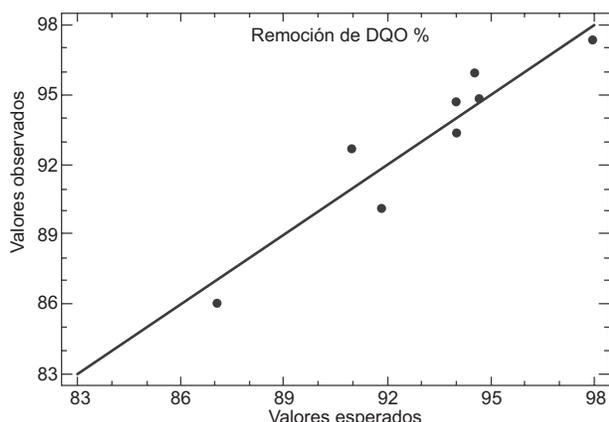
Los valores de remoción de DQO obtenidos de los experimentos y los predichos por el sistema se muestran en la **figura 2**, donde se observa una buena correlación (0.943) entre los valores (Tony y Bedri 2014).

Adicionalmente, se investigó la adecuación del modelo por medio del análisis de los residuos. Para comprobar que el modelo ajustado se distribuye de manera normal, se utilizó la gráfica de probabilidad normal de los residuos (**Fig. 3A**). En la gráfica, puede observarse que la mayor parte de los puntos se hallan sobre la línea de normalidad, por consiguiente, puede concluirse que los residuos se ajustan a una distribución normal. Con la **figura 3B** (orden de ejecución vs. residuos) se puede establecer que los errores aleatorios son independientes ya que los puntos están distribuidos de manera aleatoria alrededor de la línea, es decir, que no existe patrón alguno, lo cual indica que los errores experimentales no dependen del orden en que se realizaron los experimentos. Respecto a las **figuras 3C y 3D**, se muestran las gráficas de niveles

**CUADRO IV.** ANÁLISIS DE VARIANZA, VARIABLES LINEALES, CUADRÁTICAS E INTERACCIONES PARA LA DEGRADACIÓN DE LOS DESECHOS POR EL DISEÑO CENTRAL COMPUESTO TIPO ESTRELLA

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad (gl)	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Concentración peróxido: Factor B	118.5	1	118.5	35.4	0.0095
Concentración Fe: Factor A	18.9	1	18.9	5.6	0.0981
AA	2.4	1	2.4	0.7	0.4605
AB	16.9	1	16.9	5.0	0.1102
BB	19.8	1	19.8	5.9	0.0931
Error Total	10.0	3	3.3		
Total (corr.)	175.7	8			

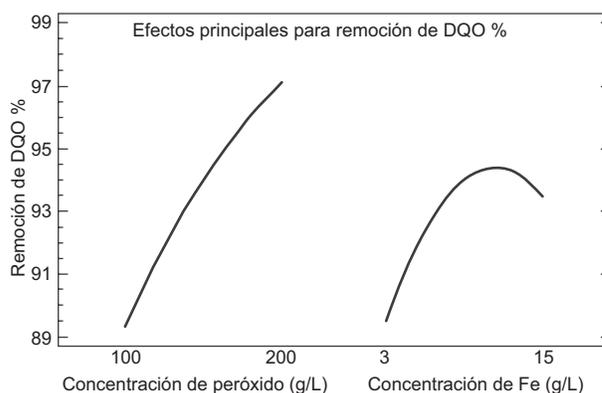
Razón-F = Prueba F de Fisher, Valor-P = valores de probabilidad, Total (corr.) = suma total de cuadrados corregida  
 R<sup>2</sup> = 94.29 %  
 R<sup>2</sup> (ajustada por gl) = 84.77 %.



**Fig. 2.** Valores experimentales vs. predichos para la remoción del porcentaje de la demanda química de oxígeno ( $R^2 = 0.943$ )

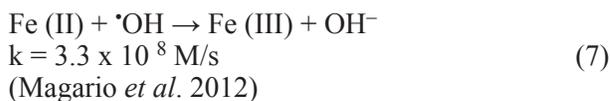
de factor vs. residuos. Se observa una amplitud similar a la dispersión de los puntos, con lo que se cumple el supuesto de varianza constante. A través de los gráficos de diagnóstico se logró inferir que las conclusiones establecidas a partir del análisis de los resultados del diseño de experimentos son correctas (Grčić *et al.* 2009).

En la **figura 4** se representan los efectos de cada variable independiente sobre el porcentaje de remoción de la DQO. En general, se puede apreciar que el efecto de la concentración de Fe sobre el sistema no es lineal. En el rango estudiado se observa

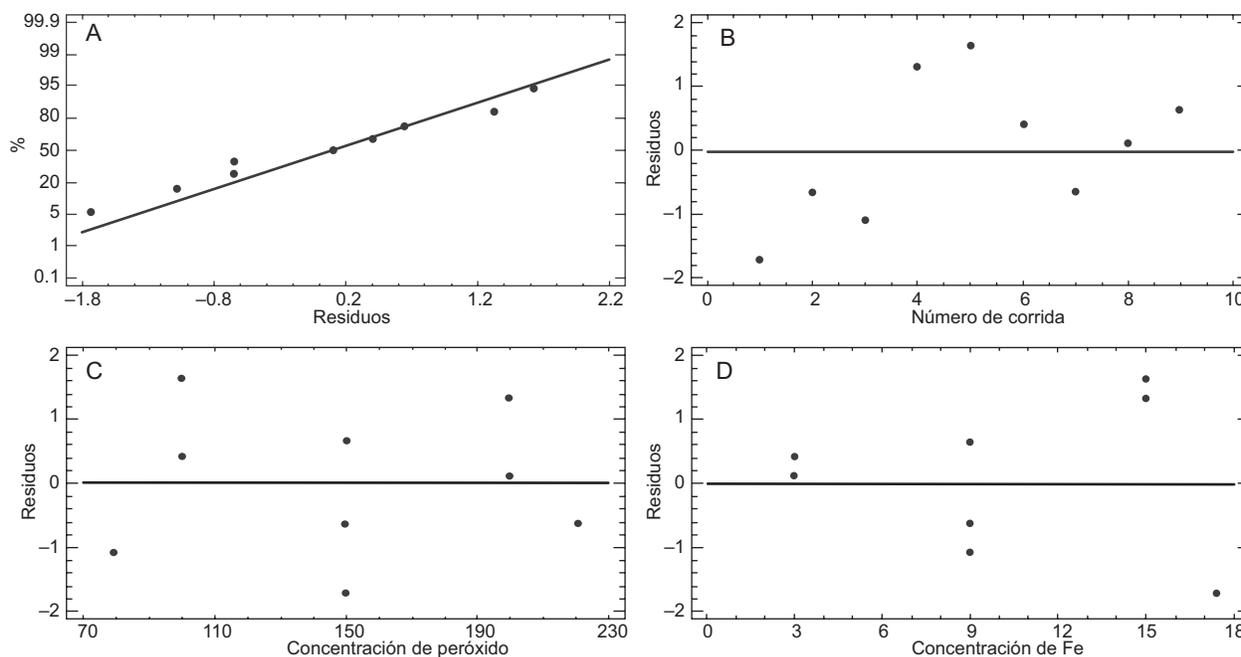


**Fig. 4.** Gráfica de los efectos principales para remoción de la demanda química de oxígeno (DQO)

inicialmente que un aumento en el valor de esta variable produce una mayor remoción de materia orgánica, pero llegado a cierto nivel el porcentaje de remoción de DQO comienza a disminuir. Esto se puede explicar debido a que el Fe (II) puede consumir el  $\cdot\text{OH}$ , según la siguiente reacción (ec. 7):

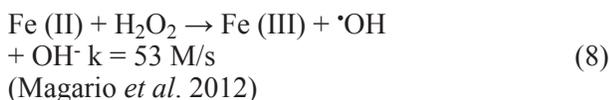


Debido a que el Fe (II) se encuentra adicionado completamente al medio de reacción desde el inicio



**Fig. 3.** A: Gráfica de la probabilidad normal de los residuos. B: Gráfica de residuos vs. orden de ejecución. C: Gráfica de residuos vs. factor: concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . D: Gráfica de residuos vs. factor: concentración de Fe (II)

del experimento, si la cantidad que se adiciona es muy alta, el exceso de Fe(II) consumirá los radicales oxhidrilo que se van generando según la reacción representada en la ecuación 8:



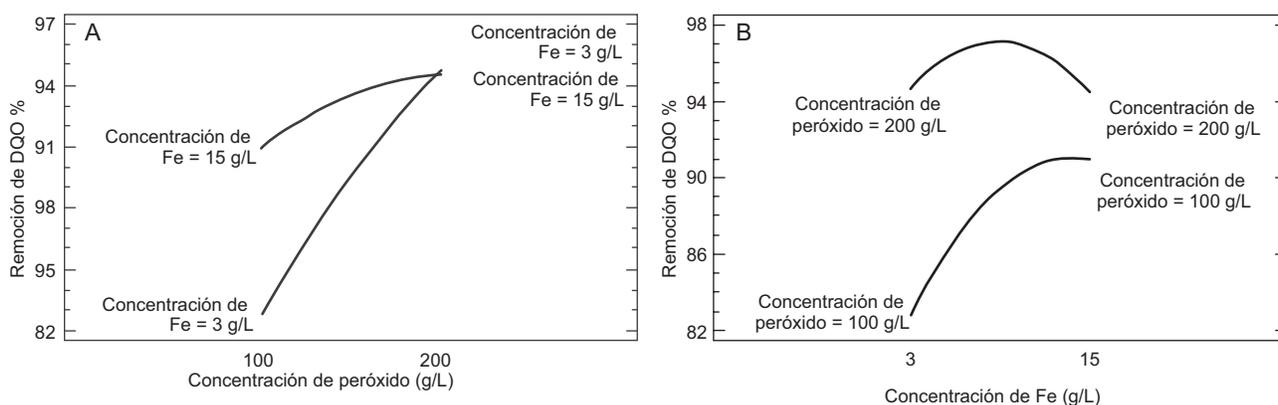
Se observa que si existe un exceso de Fe (II), la reacción 7 se llevará a cabo *más rápidamente que la reacción 8* (según los valores de la constante de reacción), lo que genera porcentajes de degradación más bajos debido al consumo del  $\cdot\text{OH}$  por el Fe (II). A pesar de que la concentración de Fe (II) no fue una variable significativa, ésta se encuentra estrechamente relacionada con el volumen de lodo generado una vez que se precipita el Fe del medio (**cuadro IV**). Se observó que a mayor concentración de Fe (II) se genera mayor volumen de lodo. Este lodo debe ser considerado como un aspecto importante ya que representa un subproducto que debe ser almacenado o dispuesto después del tratamiento.

La **figura 5** representa las interacciones entre las variables. No se observó interacción significativa entre ellas en el rango estudiado (**cuadro IV**). Sin embargo, en las **figuras 5A** y **5B** se observa cómo el efecto de cada variable en la remoción de DQO depende de la concentración de la otra. Para una concentración de 200 g/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se observa que el efecto de la concentración de Fe (II) en el rango estudiado es poco importante en la remoción de DQO en comparación con la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 100 g/L (**Fig. 5A**). Es decir, en este caso la concentración de Fe (II) sí tiene una mayor influencia sobre el porcentaje de remoción de DQO, asimismo la concentración de Fe

(II) que produce la máxima remoción de DQO es mayor comparada con 200 g/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (**Fig. 5B**). Para 100 g/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el efecto de una mayor remoción de DQO conforme incrementa la concentración de Fe (II), puede deberse a un aumento en la velocidad de reacción (Bapuponnusami y Muthukumar 2014). Sin embargo, después de cierta concentración de Fe (II), este incremento en la velocidad de reacción puede llegar a ser imperceptible (Muruganandham *et al.* 2014). En la **figura 6** se muestra la superficie de respuesta, en la que se aprecia la curvatura producto de la interacción explicada anteriormente, también se puede ver la zona donde se obtiene el mayor porcentaje de remoción de DQO. La condición experimental 220.7 g/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 9 g/L de Fe (II) está dentro de dicha zona, por lo cual a esta condición se le realizarán las caracterizaciones previstas para la condición óptima.

#### Caracterización del desecho después del tratamiento

El **cuadro V** muestra la caracterización del desecho tratado para la condición con mayor porcentaje de remoción de DQO, lo cual es importante ya que se deben conocer las concentraciones de los otros compuestos presentes en el desecho. Se observó que la concentración de sulfatos y nitratos disminuyó. Para explicar la disminución de estos aniones se realizó un espectro IR al lodo que se genera de la precipitación del Fe con NaOH (**Fig. 7**). En el espectro FT-IR se observa una banda a  $1386 \text{ cm}^{-1}$  asignada al ion nitrato (Tongamp *et al.* 2008), lo cual puede deberse a que al precipitar el Fe, el nitrato puede ser atraído hacia el precipitado por fuerzas electrostáticas, ocasionando su disminución en la solución (Harris 2007). La banda entre  $1200$  y  $1100 \text{ cm}^{-1}$  puede asignarse a



**Fig. 5.** Interacción de las variables. A) concentración de peróxido de hidrógeno. B) concentración de Fe (II). DQO = Demanda Química de Oxígeno

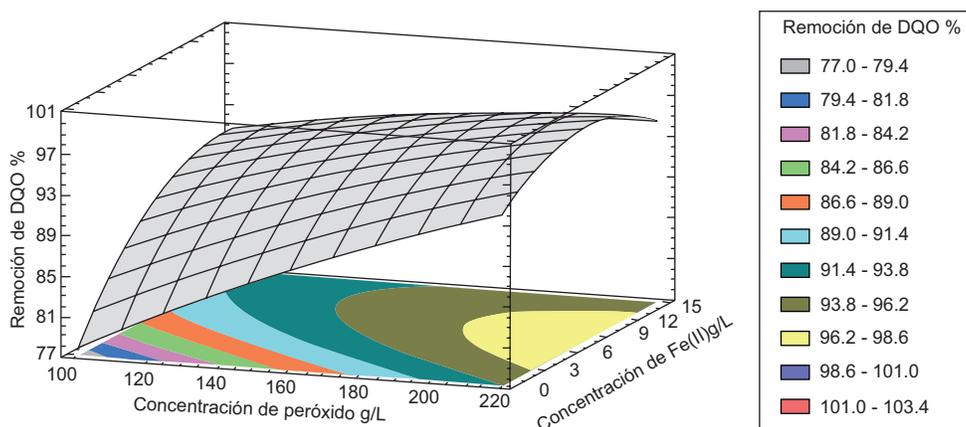


Fig. 6. Representación 3D de la superficie de respuesta y gráfico de contorno para las variables sobre la remoción de la demanda química de oxígeno

CUADRO V. CARACTERIZACIÓN DEL DESECHO TRATADO PARA LA CONDICIÓN 220.7-9 DESPUÉS DEL TRATAMIENTO

Parámetro	Valor inicial	Valor después del foto-Fenton <sup>1</sup>	Valores permisibles según normativa	Remoción (%)
Demanda química de oxígeno (mg O <sub>2</sub> /L)	67000	1793	900	97.3
pH	1.7	10	6-9	-
Nitratos (expresado como nitrógeno) (mg/L)	2700	270	40	90
Sulfatos (mg/L)	140000	106000	400	24.3
Fenoles totales (mg/L)	2500	nd	0.5	100
Fe (mg/L)	-	< 1	25	-

nd: no detectado por la técnica utilizada

<sup>1</sup> Concentraciones después de la eliminación del hierro con NaOH

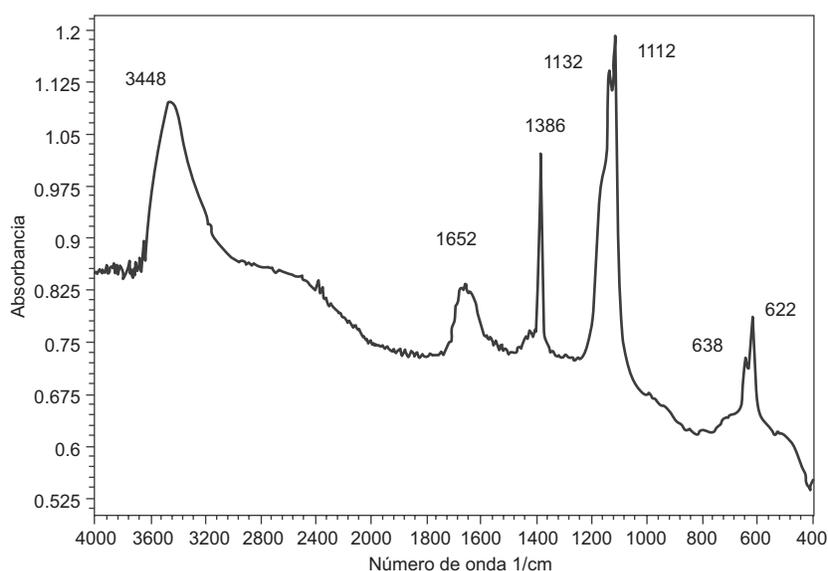


Fig. 7. Espectro infrarrojo con transformada de Fourier del residuo sólido (lodo) obtenido de la precipitación del hierro del proceso foto-Fenton solar

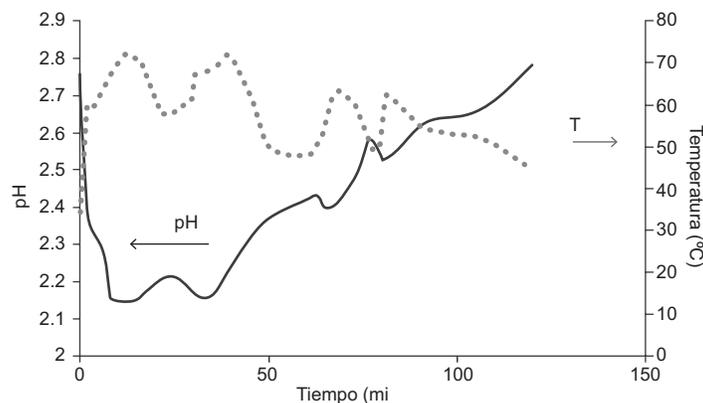
las frecuencias de estiramiento de los enlaces S-O y C-O. Estas bandas se pueden encontrar en diferentes complejos quelatos de sulfato de Fe ( $[\text{Fe}(\text{L})\text{SO}_4]^{n-}$ ), donde el ligando L puede ser oxalato o agua, justificando la disminución del sulfato. La banda ancha alrededor a  $1652\text{ cm}^{-1}$  puede ser asignada a los enlaces C-O que se encuentran en el oxalato y el formiato. Las bandas encontradas a  $600\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones del enlace O-C-O (Grčić *et al.* 2009). Con respecto a la DQO, se consiguió una excelente remoción de materia orgánica ( $> 97\%$  remoción DQO), sin embargo el desecho tratado aún presenta una DQO superior al valor establecido por la normativa ambiental venezolana, al igual que los nitratos y los sulfatos. En vista de ello se propone un tratamiento posterior, como el biológico, para que el desecho tratado pueda descargarse.

Otro aspecto importante a considerar en los procesos Fenton y foto-Fenton es la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  requerida. La dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generalmente corresponde a la cantidad estequiométrica teórica de acuerdo con la DQO. Sin embargo, la dosis óptima depende de la respuesta a la oxidación de los contaminantes específicos y del objetivo propuesto en términos de reducir la carga de los contaminantes (Muruganandham *et al.* 2014). En este trabajo, la relación  $\text{H}_2\text{O}_2$ :DQO (ppm) en la que se obtuvo mayor remoción de DQO (97.32 %) fue 3.29:1. Este resultado es comparable con el obtenido por Araña *et al.* (2012) quienes degradaron altas concentraciones de etilenglicol (38245 mg de  $\text{O}_2/\text{L}$ ) utilizando 120 g/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con una relación  $\text{H}_2\text{O}_2$ :DQO de 3.12:1. Así mismo, Senn *et al.* (2014), usaron el proceso Fenton en la degradación de soluciones alcalinas de limpieza (tripolifosfato, sosa, surfactantes, metasilicatos y residuos de aceite, DQO de 24 000 mg de  $\text{O}_2/\text{L}$ ), donde indican un

consumo eficiente del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (63 g/L) con una relación  $\text{H}_2\text{O}_2$ :DQO (ppm) de 2.63:1. Pliego *et al.* (2013), degradaron aguas residuales resultantes de la limpieza de tuberías en una planta de energía con una DQO de 40 g/L utilizando una relación  $\text{H}_2\text{O}_2$ :DQO (p/p) de 2.125:1. Con estos resultados se evidencia que para desechos reales y en altas concentraciones, los requerimientos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  son elevados. Sin embargo, como se indicó anteriormente, el desecho tratado bajo las condiciones óptimas no logró alcanzar los valores permisibles de descarga para la DQO,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , lo que necesariamente conlleva a la aplicación de un tratamiento posterior. En vista de esto, se debe considerar que para la reducción de los costos del tratamiento se puede aplicar la condición experimental de 100 g/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 15 g/L de Fe (II), con la que se obtuvo un porcentaje de remoción de 92.6 %, en una relación  $\text{H}_2\text{O}_2$ :DQO de 1.49:1, lo que reduciría a la mitad el consumo de peróxido.

#### Variación del pH y la temperatura durante la degradación

Como se indicó anteriormente, tanto el pH como la temperatura no fueron controlados durante el proceso de degradación. En la **figura 8** se observa como variaron el pH y la temperatura respecto al tiempo en el experimento 220.7 g/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 9 g/L de Fe (II). La disminución del pH fue más drástica en los primeros 30 min del proceso de degradación y los máximos de temperatura coincidieron con los valores de pH mínimos registrados. Asimismo, la temperatura máxima registrada fue de 72 °C. En la caracterización por HPLC del desecho tratado, se obtuvieron como productos: ácido fórmico (tiempo de retención (tr) patrón: 6.25 min, tr del desecho tratado 6.02 min) y ácido oxálico (tr patrón: 7.51 min,



**Fig. 8.** Variación del pH y la temperatura con respecto al tiempo de degradación para el experimento 220.7 g/L de peróxido y 9 g/L de Fe (II)

tr del desecho tratado 7.60 min). Se ha reportado que probablemente los incrementos de temperatura asociados con la disminución del pH se deban a la siguiente reacción (ec. 9):



Por lo explicado anteriormente, se puede inferir que los incrementos de temperatura y la disminución del pH se deben a la formación de dichos ácidos.

### CONCLUSIONES

Con este trabajo se evidenció la peligrosidad de algunos desechos que son generados a partir de actividades docentes y de investigación, los cuales no pueden ser descargados de manera descontrolada por la presencia de elementos tóxicos e indeseables para el ambiente. En este estudio se utilizó un diseño estadístico para determinar la mejor condición experimental para degradar los desechos de compuestos fenólicos con el proceso foto-Fenton solar, obteniendo hasta un 97 % de remoción de DQO. Se evidenció también la importancia del uso de esta herramienta estadística para conocer los mejores niveles de las variables, por ejemplo una alta cantidad de Fe disminuye la eficiencia de remoción. También se demostró que el proceso foto-Fenton es capaz de destruir contaminantes y degradarlos hasta especies menos peligrosas como el ácido fórmico y el oxálico. Es importante resaltar que se llevó a cabo un tratamiento avanzado de oxidación dentro de las instalaciones universitarias, sencillo y económicamente viable y que además disminuye la peligrosidad de los desechos. Se demostró que existen alternativas tecnológicas que permiten la depuración de dichos desechos y que al menos, a nivel de laboratorio, son factibles. Con este estudio se inicia una serie de investigaciones enmarcadas al tratamiento de una variedad de desechos con características apropiadas para su tratamiento con esta tecnología. Sin embargo, se hace evidente que para mejorar las características del desecho, es importante que se le aplique un tratamiento posterior que permita disminuir la concentración de sulfatos, nitratos y DQO hasta los parámetros de descarga reglamentarios.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico-Universidad de Carabobo

por el financiamiento: proyecto IM N° 177-11. Así como al Centro de Investigaciones Microbiológicas Aplicadas-Universidad de Carabobo, en especial a la Lic. Rosmary Vargas por su colaboración en la caracterización de las muestras.

### REFERENCIAS

- Araña J., Méndez J. O., Melián J. H., Rodríguez J. D., Díaz O. G. y Peña J. P. (2012). Thermal effect of carboxylic acids in the degradation by photo-Fenton of high concentrations of ethylene glycol. *Appl. Catal. B: Environ.* 113, 107-115. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311005340>.
- Babuponnusami A. y Muthukumar K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 557-572. [en línea] <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>.
- Benatti C., Granhen C. y Guedes T. (2006). Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. *J. Environ. Manage.* 80, 66-74. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479705002719>.
- Bianco B., De Michelis I. y Vegliò F. (2011). Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *J. Hazard. Mater.* 186, 1733-1738. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410016341>.
- Colmenares M. (2014). Bases para el manejo de sustancias químicas peligrosas, en laboratorios de docencia de la escuela de ingeniería química, Universidad de Carabobo. *Ingeniería y Sociedad* 9, 30-32.
- Decreto 883 (1995). Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. *Gaceta oficial de la República de Venezuela*. 18 de diciembre de 1995. [en línea] <http://www.pgr.gob.ve/dmdocuments/1995/5021.pdf> 23/07/15.
- Decreto 2635 (1998). Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de desechos peligrosos. *Gaceta Oficial de la República de Venezuela*. 3 de agosto de 1998. [en línea] <http://www.pgr.gob.ve/dmdocuments/1998/5245.pdf> 23/07/2015.
- Díaz de Tuesta J., García-Figueruelo C., Quintanilla A., Casas J. y Rodríguez J. (2014). Application of high-temperature Fenton oxidation for the treatment of sulfonation plant wastewater. *J. Chem. Technol.*

- Biotechnol. [en línea] <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.4494/pdf> 30/05/15.
- Ding J., Wang X., Zhang T., Li Q. y Luo M. (2006). Optimization of RP-HPLC. Analysis of low molecular weight organic acids in soil. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 29, 99-111. [en línea] <http://dx.doi.org/10.1080/10826070500363050>.
- Ghafoori S., Mehrvar M. y Chan P. (2014). A statistical experimental design approach for photochemical degradation of aqueous polyacrylic acid using photo-Fenton-like process. *Polym. Degrad. Stab.* 110, 492-497. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391014003942>.
- Ghafoori S., Mowla A., Jahani R., Mehrvar M. y Chan P. (2015). Sonophotolytic degradation of synthetic pharmaceutical wastewater: Statistical experimental design and modeling. *J. Environ. Manage.* 150, 128-137. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479714005374>.
- Grčić I., Vujević D., Šepčić J. y Koprivanac N. (2009). Minimization of organic content in simulated industrial wastewater by Fenton type processes: A case study. *J. Hazard. Mat.* 170, 954-961. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409008139>.
- Harris D. (2007). Análisis químico cuantitativo. 3ª ed. Reverté, Barcelona, España, 744 pp.
- Kenfack S. (2006). Helio-photo-Fenton enhancement of the biodegradability of biorecalcitrant wastewaters: Physico-chemical and technical aspects. Tesis Doctoral. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suiza, 143 pp.
- Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P. y Gratzel M. (1993). Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. *Appl. Catal. B.* 3, 85-99. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633739380070T>.
- Ley N° 55. (2001). Ley sobre sustancias, materiales y desechos peligrosos. Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela. 13 de noviembre de 2001. [en línea] <http://www.pgr.gob.ve/dmdocuments/2001/5554.pdf> 23/07/15.
- López-Ojeda G., Vargas-Zavala A., Gutiérrez-Lara M., Ramírez-Zamora R. y Durán-Moreno A. (2011). Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO<sub>2</sub>. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27, 75-84. [en línea] [http://www.atmosfera.unam.mx/editorial/rica/acervo/vol\\_27\\_1/7.pdf](http://www.atmosfera.unam.mx/editorial/rica/acervo/vol_27_1/7.pdf).
- Magario I., García Einschlag F., Rueda E., Zygadlo J. y Ferreira M. (2012). Mechanisms of radical generation in the removal of phenol derivatives and pigments using different Fe-based catalytic systems. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 352, 1-20. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116911004043>.
- Malato S., Blanco J., Maldonado M., Fernández P., Alarcón D., Collares M., Farinha J. y Correia J. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Sol. Energy.* 77, 513-524. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X0400074X>.
- Martínez O. M., Ramírez J. H. y Toledo M. L. (2013). Total organic carbon removal from a chemical lab's wastewater using Fenton's reagent. *Ing. Invest.* 33, 30-35. [en línea] <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=64328224006>.
- Muruganandham M., Suri R., Jafari Sh., Sillanpää M., Lee G., Wu J. y Swaminathan M. (2014). Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Int. J. Photoenergy.* [en línea] <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2014/821674/> 30/05/15.
- Paradowska M. (2004). Tailored chemical oxidation techniques for the abatement of bio-toxic organic wastewater pollutants: An experimental study. Tesis Doctoral. Escola Tècnica Superior de Enginyeria Química. Departament d'Enginyeria Química. Rovira i Virgili University, Tarragona, España, 211 pp. [en línea] <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/8524/TesidoctoralMagdalenaParadowska.pdf?sequence=1>.
- Pliego G., Zazo J., Casas J. y Rodríguez J. (2013). Case study of the application of Fenton process to highly polluted wastewater from power plant. *J. Hazard. Mat.* 252-253, 180-185. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413001581>.
- Posso F., González J., Guerra F. y Gómez H. (2014). Estimación del potencial de energía solar en Venezuela utilizando sistemas de información geográfica. *Revista Geográfica de Venezuela* 55, 27-43. [en línea] <http://www.saber.ula.ve/bitstream/123456789/38968/1/articulo2.pdf>.
- Rodríguez M., Malato S., Pulgarin C., Contreras S., Curcó D., Giménez J. y Esplugas S. (2005). Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. *Sol. Energy.* 79, 360-368. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X05001477>.
- Sakkas V., Azharul Islam Md., Stalikas C. y Albanis T. (2010). Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *J. Hazard. Mater.* 175, 33-44. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409017014>.
- Samani Z. (2000). Estimating solar radiation and evapotranspiration using minimum climatological

- data. (Hargreaves-Samani equation). *J. Irrig. Drain. Eng. A.* 126, 265-267. [en línea] <http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%290733-9437%282000%29126%3A4%28265%29>.
- Senn A., Russo Y. y Litter M. (2014). Treatment of wastewater from an alkaline cleaning solution by combined coagulation and photo-Fenton processes. *Sep. Purif. Technol.* 132, 552-560. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586614003530>.
- Sun J., Sun S., Fan M., Guo H., Lee Y. y Sun R. (2008). Oxidative decomposition of *p*-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 153, 187-193. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407012113>.
- Tongamp W., Zhang Q. y Saito F. (2008). Mechanochemical route for synthesizing nitrate form of layered double hydroxide. *Powder Technol.* 185, 43-48. [en línea] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591007004949>.
- Tony M. y Bedri Z. (2014). Experimental design of photo-Fenton reactions for the treatment of car wash wastewater effluents by response surface methodological analysis. *Advances in Environmental Chemistry.* [en línea] <http://www.hindawi.com/journals/aec/2014/958134/> 30/05/2015.