

Cuadernos de Investigación

Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de residuos líquidos peligrosos procedentes de los laboratorios de Ingeniería de Procesos

Investigador principal:

Edison GilPavas

Asistentes de investigación:

Víctor Rojas - Daniel Casas

Grupo de Investigación en:

Procesos Ambientales y Biotecnológicos (GIPAB)

Línea: Procesos Avanzados de Oxidación

Escuela: Ingeniería

ISSN 1692-0694. Medellín. Septiembre de 2011

Documento 88-092011

La Universidad EAFIT aspira a ser reconocida nacional e internacionalmente por sus logros académicos e investigativos. Para ello desarrolla la capacidad intelectual de sus alumnos y profesores en todos los programas académicos, con la investigación como soporte básico.

-De la visión institucional-

Edición

Dirección de Investigación y Docencia
Universidad EAFIT
Medellín, Colombia

Director

Félix Londoño González

Los contenidos de este documento son responsabilidad de los autores. Se autoriza la reproducción total o parcial de este material para fines educativos siempre y cuando se cite la fuente.

SERIE CUADERNOS DE INVESTIGACIÓN

Carrera 49 7 sur 50
Teléfono + (574) 261 95 40
Medellín, Colombia
www.eafit.edu.co/investigacion

TABLA DE CONTENIDO

AUTORES	7
RECONOCIMIENTO	7
1. RESUMEN	9
2. INTRODUCCIÓN	10
2.1 Generación de residuos y sus efectos.....	10
2.2 Consideraciones sobre los residuos peligrosos.....	11
2.3 Residuos peligrosos	11
2.4 Productores de residuos peligrosos.....	12
2.5 La universidad como pequeño productor de residuos.....	12
2.6 Residuos peligrosos en la universidad.....	13
2.7 Tecnologías para el tratamiento de residuos peligrosos.....	13
3. OBJETIVOS	16
3.1 Objetivo general	16
3.2 Objetivos específicos	16
4. MARCO TEÓRICO	17
4.1 Procesos avanzados de oxidación.....	17
4.1.1 Fotocatálisis heterogénea	17
4.1.2 Fotocatálisis homogénea.....	18
4.1.2.1 Principio del proceso Fenton	18
4.1.2.2 Alcances y limitaciones del proceso Fenton	19
4.2 Proceso foto-Fenton.....	19
4.3 Comparación del proceso Fenton con otros procesos avanzados de oxidación.....	20
4.4 Eficiencia y escalado del proceso	21
5. MATERIALES Y MÉTODOS	22
5.1 Solución a tratar	22
5.2 Reactivos.....	22
5.3 Montaje de degradación.....	22

5.4	Métodos analíticos.....	24
5.5	Análisis estadístico y diseño de experimentos.....	24
5.5.1	Diseño de experimentos preliminar.....	24
5.5.2	Diseño de experimentos final.....	25
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
6.1	Resultados ensayos preliminares.....	27
6.2	Resultados diseño de experimentos final.....	28
6.3	Cinéticas de degradación.....	31
6.3.1	Cinéticas de degradación.....	32
6.3.2	Prueba de biodegradabilidad.....	33
	CONCLUSIONES	36
	BIBLIOGRAFÍA	38

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.	Métodos generales de tratamiento de residuos peligrosos.....	15
FIGURA 2.	Proceso Fenton intensificado	21
FIGURA 3.	Esquema del montaje de degradación.....	23
FIGURA 4.	Foto-reactor utilizado en el proceso de degradación	24
FIGURA 5.	Probabilidad normal de los efectos.....	27
FIGURA 6.	Diagrama de Pareto estandarizado para El %DDQO.....	30
FIGURA 7.	Comparación de los valores observados y predichos por el modelo.....	31
FIGURA 8.	Proceso de degradación de la DQO	32
FIGURA 9.	Proceso de mineralización (COT).....	33
FIGURA 10.	Sistema para la prueba de biodegradabilidad	34
FIGURA 11.	Prueba de biodegradabilidad.....	35

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. Características principales del residuo líquido.....	22
TABLA 2. Características del foto-reactor utilizado	24
TABLA 3. Factores y niveles para el diseño de experimentos preliminar	24
TABLA 4. Factores y niveles para el diseño de experimentos final.....	25
TABLA 5. Factores y niveles para el diseño de experimentos factorial	26
TABLA 6. Resultados ensayos preliminares	28
TABLA 7. Resultados diseño de experimentos final.....	29
TABLA 8. Tabla ANOVA, %DDQO.....	30

AUTORES

EDISON GILPAVAS. M.Sc En Ingeniería Química

Ingeniero Químico de la Universidad de Antioquia, Magíster en Ciencias de la Ingeniería Química, Universidad Nacional, Sede Bogotá.

Director del Grupo de Investigación en Procesos Ambientales y Biotecnológicos (GIPAB) de la Universidad EAFIT. Clasificación B por COLCIENCIAS.

Profesor adscrito al Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, además ha sido profesor de la Universidad de Antioquia en el departamento de Ingeniería Química y en la Escuela de Ingeniería de Antioquia.

Área de desempeño: Procesos Avanzados de Oxidación

Asignaturas que imparte: Transferencia de Calor, Transferencia de masa, Metodología de la investigación, Ingeniería Ambiental.

e-mail: egil@eafit.edu.co

Las hojas de vida y demás información del grupo se pueden consultar en la siguiente dirección de COLCIENCIAS:

<http://pamplonita.colciencias.gov.co:8081/scienti/html/index.html>.

DANIEL CASAS

Ingeniero de Procesos, egresado de la Universidad EAFIT. Asistente de investigación, Joven investigador Colciencias (2011) y profesor de cátedra de la Universidad EAFIT.

VÍCTOR ROJAS

Ingeniero de Procesos, egresado de la Universidad EAFIT. Asistente de investigación, y profesor de cátedra de la Universidad EAFIT.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero proporcionado por la Dirección de Investigación de la Universidad EAFIT, Medellín-Colombia, por la realización de este trabajo, así como al personal del laboratorio de ingeniería de procesos por su participación.

1. RESUMEN

Mediante el presente estudio se optimizaron las condiciones de operación y se evaluó la eficiencia del proceso de foto-oxidación, a través del seguimiento de la degradación de la demanda química de oxígeno (DQO) y del carbono orgánico total (COT) de aguas consideradas como residuos líquidos peligrosos procedentes de los laboratorios de Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT. De acuerdo con los resultados obtenidos, el proceso foto-Fenton es un método efectivo para la degradación de la materia orgánica contenida en este tipo de residuos, logrando en alta medida la recuperación de esta agua, haciéndolas altamente biodegradables por métodos biológicos sin la previa adaptación de microorganismos.

Se realizaron ensayos preliminares con el fin de determinar los factores de mayor incidencia en el proceso, así como la interacción entre ellos. Posteriormente, se realizó un diseño de experimentos tipo Box-Behnken (DBB, 15 experimentos con tres puntos centrales) de tres factores (DQO inicial,

concentración de H_2O_2 y concentración de Fe^{2+}) a tres niveles, con el objetivo de evaluar la eficiencia de degradación foto-catalítica. A partir del análisis estadístico se determinaron las condiciones óptimas: DQO inicial de 2400 mg/L, concentración de H_2O_2 de 1 ml/L y concentración de Fe^{2+} de 0,3 mmol/L. Con estas condiciones, se realizó el estudio cinético de degradación de DQO y COT, obteniendo para el proceso foto-Fenton degradaciones del 78% de la DQO y 67,61% de mineralización (COT). El efecto sinérgico del proceso foto-Fenton con persulfato de sodio aumentó significativamente la velocidad de degradación del proceso, alcanzando degradaciones del 92,5% de la DQO y el COT del 79%. El seguimiento de la demanda biológica de oxígeno (DBO) y de la prueba de Zahn-Wellens permitió estudiar el grado de biodegradabilidad de las aguas, trabajando en ambos casos con microorganismos no adaptados. Las pruebas de biodegradabilidad indican que la muestra inicial es no biodegradable y la muestra final, después del tratamiento, es completamente biodegradable.

2. INTRODUCCIÓN

Los residuos (sólidos, líquidos y gaseosos) ocupan un lugar principal en la amplia gama de temas relacionados con la salud y la protección del Medio Ambiente. El problema de los residuos surge desde tiempos inmemorables, donde los seres humanos comenzaron a congregarse en poblaciones y aldeas. La acumulación de residuos llegó a ser una consecuencia de este nuevo estilo de vida, de forma que la falta de planes para su gestión en épocas pasadas y aún actuales, ha dado y sigue dando lugar a muchos problemas sociales, tales como la reducción de la calidad de vida de la población y a enfermedades que en muchos de los casos degeneraron en epidemias virulentas. La contaminación del aire y del agua ha sido atribuida también a la gestión inapropiada de los residuos y aunque la naturaleza tiene capacidad de diluir, extender, degradar, absorber o de otra forma reducir el impacto de los residuos no deseados en la atmósfera, en las vías fluviales y en la tierra, se han generado importantes desequilibrios ecológicos allí donde se ha excedido la capacidad de asimilación natural de esta. El desarrollo de la tecnología por parte del hombre le proporciona grandes beneficios, pero también surgen los problemas asociados a la evacuación de los residuos resultantes (Tchobanoglous, *et al.*, 1994).

2.1 Generación de residuos y sus efectos

Se entiende como Generación de residuos a “las actividades en las que los materiales son identificados como sin ningún valor adicional, y son vertidos o son recogidos para la evacuación” (Tchobanoglous, *et al.*, 1994).

Hasta hace poco tiempo las políticas gubernamentales no prestaban especial atención a los residuos y apenas se tomaban medidas respecto a éstos. Muchas veces la norma era desprenderse del residuo y confiar en la aparente inagotabilidad de las posibilidades naturales de recuperación. En el caso de las industrias, a medida que fueron desarrollándose fueron produciéndose casos de exposición a sustancias tóxicas fuera del ámbito laboral y a través de distintas vías medioambientales. Inicialmente fueron compuestos inorgánicos como el plomo y el mercurio, y luego los productos orgánicos sintéticos. Pese a que el progreso tecnológico ha proporcionado nuevos productos que han mejorado la calidad de vida de la población, es característico de este tipo de progreso el avanzar a mayor velocidad que la de nuestro propio conocimiento sobre sus consecuencias y lo que éstas significan, produciéndose errores más por ignorancia que por negligencia (Lagrega, *et al.*, 1996).

Los residuos peligrosos pueden producirse por diversas causas, a continuación se mencionan algunas de las más comunes en el ámbito industrial: (Alsina, 1996)

- Por la caducidad de productos, que son rechazados sin proceder a analizar si conservan o no intactas sus propiedades originales.
- Materiales o productos que se han deteriorado accidentalmente (vertidos).
- Sustancias que han perdido parte de sus características requeridas.
- Residuos procedentes de procesos habituales de laboratorio.
- Productos en desuso, que no son utilizados ahora porque resultan inadecuados.

Distintos sectores sociales, tanto públicos como privados demandan actividades tendientes a minimizar los perjuicios medio ambientales de los procesos productivos e industriales. Así el tratamiento de los residuos es un tema trascendental dentro de la gestión ambiental. Es por ello que una legislación adecuada y sistemas de regulación son necesarios para todos los tipos de residuos que se generen, de lo que se deduce que la gestión de los residuos se convierte en una parte integrante en el desarrollo y la economía de los países.

2.2 Consideraciones sobre los residuos peligrosos

El problema de los residuos peligrosos se ha agravado considerablemente en los últimos años, debido al gran crecimiento que ha experimentado la industria y en particular la industria química. El tema es conflictivo, no sólo por propia complejidad técnica sino también por los aspectos económicos del mismo, debido a que todas las

medidas que se tomen en dicho campo afectan, de una parte a las actividades económicas de quienes los producen y de otra a los intereses públicos. En ocasiones hay una notable discrepancia entre los requerimientos legales y los medios técnicos disponibles para enfrentarse a ellos, por lo que será necesario desarrollar nuevos tratamientos y métodos de operación en los próximos años. En este sentido es interesante indicar que la solución que se tome depende en gran medida de las circunstancias particulares de cada país, por ejemplo, las estructuras constitucionales, la situación legal, densidad de población, condiciones climáticas, geológicas, etc. (Menéndez y González, 1985).

2.3 Residuos peligrosos

El concepto de residuo tóxico y peligroso, viene siendo utilizado desde los años 70 en EEUU, donde aparecieron iniciativas legales para su regulación. A estos residuos se les llamaba “residuos industriales especiales o residuos químicos”.

Casi cuatro años tardó la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos, (EPA), en promulgar las primeras regulaciones que definieron los residuos tóxicos, tras la aprobación de la primera ley nacional sobre el tema. En ella se definían los residuos peligrosos como residuos o combinación de residuos que presentan un determinado peligro, sea actual o potencial para la salud humana o para otros organismos vivos, debido a alguno de los cuatro motivos genéricos siguientes:

- No degradabilidad y persistencia en el lugar de vertido,
- Posibilidad de efectos nocivos por efecto acumulativo,
- Posibilidad de sufrir transformaciones biológicas con agravamiento de sus efectos,
- Contenido elevado en componentes letales.

Debe destacarse que los principales problemas de los residuos peligrosos van asociados a su naturaleza tóxica a largo plazo, y a la incapacidad del medio ambiente para asimilarlos completamente (Tchobanoglous, *et al.*, 1994).

2.4 Productores de residuos peligrosos

La clasificación de los productores de Residuos Peligrosos (RP), se basa en la cantidad de residuos que estos generan o importan.

- Grandes Productores de RP, los que producen o importan cantidades superiores a los 10.000 kilogramos al año.
- Pequeños Productores de RP, los que producen o importan menos de 10.000 kilogramos al año o bien, y en atención al riesgo que para la salud humana, los recursos naturales y el medio ambiente represente el residuo peligroso producido, se podrá denegar o autorizar su funcionamiento por parte del organismo de gobierno responsable, aunque estos productores no alcancen o superen la cuantía señalada (Martínez y Martínez, 1991).

Los Grandes y Pequeños Productores de RP deben cumplir, con las siguientes obligaciones comunes: (Martínez y Martínez, 1991)

- a) Separar adecuadamente y no mezclar los residuos peligrosos, evitando particularmente aquellas mezclas que supongan un aumento de su peligrosidad o dificulten su gestión.
- b) Envasar y etiquetar los recipientes que contengan residuos peligrosos en la forma que reglamentariamente se determine.

- c) Llevar un registro de los residuos peligrosos producidos o importados y destino de los mismos.
- d) Suministrar a las empresas autorizadas para llevar a cabo la gestión de residuos la información necesaria para su adecuado tratamiento y eliminación.
- e) Presentar un informe anual a la Administración Pública competente en el que se deberán especificar, como mínimo, cantidad de residuos peligrosos producidos o importados, naturaleza de los mismos y destino final.
- f) Informar inmediatamente a la Administración Pública competente en caso de desaparición, pérdida o escape de residuos peligrosos.

2.5 La universidad como pequeño productor de residuos

Dentro de los “pequeños productores de residuos” se encuentran centros de investigación e instituciones educativas. En esta categoría se encuentran las universidades, debido a que producen pequeñas cantidades de casi cualquier residuo (Ashbrook y Reinhardt, 1985). Por eso deben crearse programas de gestión de residuos en las universidades, que determinen los volúmenes y tipos de residuos producidos, así como los sistemas de recogida y almacenamiento más adecuados, acatando las consideraciones legales implicadas y reduciendo al mínimo posible el impacto de los residuos sobre la salud humana y el medio. A continuación se mencionan algunas de las categorías de los residuos que se generan en las universidades:

- a) Residuos asimilables a urbanos, tales como papel, cartón, vidrio y materia orgánica (restos de comida, de vegetales, etc.).

- b) Residuos radiactivos, producidos principalmente en laboratorios de investigación y cuya gestión está claramente especificado por la legislación.
- c) Residuos peligrosos (RP), que se producen tanto en los laboratorios de investigación como en los de docencia.

Respecto a la problemática que enfrentan las universidades en la gestión de los residuos, puede decirse que:

- a.) La generación es relativamente escasa pero de una gran variabilidad, tanto temporal como en composición, lo que significa para las instituciones una dificultad en el establecimiento de un protocolo de gestión de los residuos (segregación, almacenaje, transporte, etc.).
- b) La falta de concienciación de buena parte de la comunidad universitaria - alumnos, profesores y personal de administración y servicios en el manejo y correcta gestión de los residuos.
- c) Alto costo económico de la gestión, debido a que se debe implantar una infraestructura que incluya almacén, material y equipo de laboratorio y almacenamiento, educación, planes de minimización, etc.

2.6 Residuos peligrosos en la universidad

Los residuos peligrosos en las universidades provienen principalmente de los laboratorios de investigación y docencia. Son de naturaleza muy variada, pudiendo ser reactivos caducados, productos de reacciones de experimentos de investigación y docencia, patrones, disoluciones, muestras y materiales contaminados, etc. La producción variable y las características especiales de estos laboratorios, condicionan las estrategias de gestión, que son diferentes a las que se aplicarían en los

laboratorios del sector industrial y de servicios privados (Rieradeval e Hidalgo 1994).

Hay que realizar una gestión interna de los residuos peligrosos, con el objetivo de la formación y sensibilización en temas ambientales de los alumnos, buscando la reducción del impacto ambiental provocado por el vertido en la red urbana de los residuos. Además, la correcta gestión de los residuos en el laboratorio constituye un aspecto fundamental en la aplicación de las buenas prácticas de laboratorio. Un programa de gestión de residuos que abarque todos los residuos generados en el mismo, sean peligrosos o no peligrosos, debe incluir los siguientes aspectos: (Alsina, 1996).

Caracterización, selección y clasificación: Todos los residuos deben estar clasificados e identificados en función de su peligrosidad. Deben etiquetarse para su adecuada manipulación.

Inventario: Debe confeccionarse una relación de residuos generados y actualizarla.

Minimización/Reducción: Deben valorarse la recuperación, reciclaje, reutilización de productos químicos de laboratorio y el tratamiento adecuado en el propio laboratorio con el fin de reducir al máximo la generación de residuos. Pueden diseñarse experimentos de docencia o investigación para estos efectos (gestión o destrucción segura).

Almacenamiento: Debe disponerse de espacio adecuado para el almacenamiento, con las condiciones adecuadas y recipientes especiales.

Medidas de seguridad: Planes específicos en casos de emergencia.

Nivel de recursos necesarios: Evaluar el costo de la gestión de estos residuos interna y externamente.

Responsable: Debe supervisar y comprobar la aplicación de las normas de gestión.

Formación e información: Todos los involucrados deben estar al tanto del programa a aplicar y participar activamente con responsabilidad.

Muchos de los desechos líquidos provenientes de las investigaciones y de las prácticas de laboratorio propias de diferentes asignaturas del pregrado en Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT son altamente tóxicos y no biodegradables, siendo la gran mayoría vertidos en el sistema de alcantarillado público sin ningún tipo de tratamiento previo y exponiendo a la institución a amonestaciones asociadas al posible desequilibrio de ecosistemas aledaños.

2.7 Tecnologías para el tratamiento de residuos peligrosos

Uno de los primeros pasos en la gestión de RP es el de estudiar la posibilidad de reducir el volumen de los residuos que se generan o intentar reutilizar los ya generados en el mismo proceso o en otro como materia prima, bien directamente o después de un tratamiento previo.

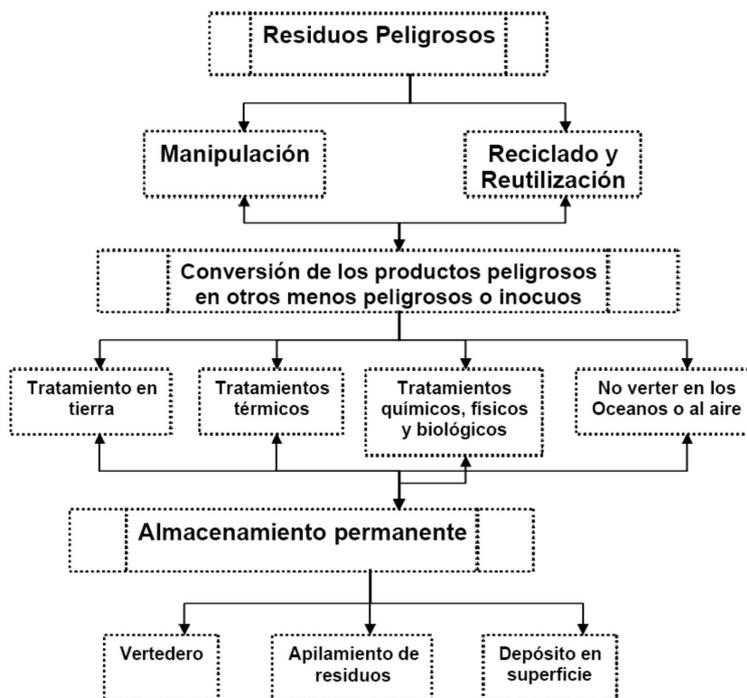
En cualquier caso, aunque las medidas tomadas sean las más adecuadas, siempre existirá una serie de residuos que no va a ser posible aprovechar en ningún sentido y que, por sus características tóxicas o peligrosas, será necesario almacenar o bien, de ser posible, someterlos a algún tratamiento antes de su disposición final. Existe una gran variedad de técnicas a la hora de considerar un determinado tratamiento y la elección final dependerá de las características fisicoquímicas del residuo, volumen de

tratamiento, razones económicas, etc. En la Figura 1, se presenta algunas de las rutas de gestión y técnicas de tratamiento que se pueden utilizar para los RP (Menéndez y González, 1985).

Muchas de las anteriores técnicas son utilizadas en la industria, formando parte de los procesos de producción, sobre todo en el tratamiento de los residuos in situ, o bien para la recuperación de elementos que pueden reutilizarse como materia prima. General, pueden agruparse estos sistemas en (Menéndez y González, 1985).

- a) Procesos basados en la separación de distintas fases, potencialmente útiles en la reducción del volumen y la recuperación de recursos.
- b) Procesos basados en la separación de componentes, capaces de segregar físicamente determinadas especies iónicas o moleculares a partir de efluentes multicomponentes en una sola fase. Las categorías (a) y (b) son los tratamientos físicos propiamente, como la adsorción con carbón activo, con resinas, la centrifugación, cristalización, desorción con aire y vapor, destilación, diálisis, electrodiálisis, intercambio de iones, sedimentación, ósmosis inversa, ultrafiltración, etc., sin embargo, no todas son de uso frecuente.
- c) Procesos con transformación química, en los que se presentan reacciones químicas para descontaminación, recuperar o reducir el volumen de los componentes específicos en la corriente residual. Algunos de estos métodos pueden ser la catálisis, electrólisis, neutralización, hidrólisis, oxidación, ozonólisis, entre otros.
- d) Métodos de tratamiento biológico, en los que las transformaciones químicas tienen lugar por la acción de componentes vivos. Aquí se encuentran el compostaje, digestión anaeróbica, lagunas de estabilización, lodos activados, tratamientos con enzimas, etc.

FIGURA 1
Métodos generales de tratamiento de residuos peligrosos. (Menéndez y González, 1985)



Con base en tal problemática y en las experiencias que sobre el tema, el Grupo de Investigación en Procesos Ambientales y Biotecnológicos, GIPAB, propone la aplicación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) como alternativa técnicamente viable, orientada a la reducción de la carga orgánica contaminante presente en tales residuos líquidos.

Es de vital importancia en este proyecto los beneficios asociados a la implementación de los PAOs, los cuales derivan en la transformación química de los contaminantes

y no en su transferencia desde una fase líquida hacia una fase sólida, evitando la formación de lodos que a su vez requieran de otro proceso de tratamiento y/o disposición (Domènech *et al.*, 2004). De acuerdo con trabajos previos en el grupo (GilPavas *et al.*, 2007, GilPavas y Gómez-García, 2009) los procesos fotocatalíticos como el foto-Fenton conllevan a la degradación de una variada gama de compuestos orgánicos, presentándose aquí entonces la oportunidad de ser evaluados en el presente estudio.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Evaluar la degradación de residuos líquidos peligrosos, provenientes de los laboratorios de docencia e investigación de ingeniería de procesos, utilizando Procesos Avanzados de Oxidación, con el fin de darles una disposición adecuada, disminuyendo el impacto ambiental negativo.

3.2 Objetivos específicos

- Construir un reactor de tubos concéntricos que permita la aplicación del proceso foto-Fenton en un sistema semi-batch en flujo cerrado y la evaluación de las variables de operación propias de dicho proceso.
- Evaluar la degradación de los residuos líquidos orgánicos del laboratorio de ingeniería de procesos mediante procesos de oxidación Avanzada, como la fotocatalisis homogénea.
- Determinar la eficiencia del proceso de oxidación avanzada propuesto mediante seguimiento de DQO (demanda química de oxígeno), DBO_5 (demanda biológica de oxígeno), tasa de biodegradabilidad (DBO_5/DQO) y COT (carbono orgánico total).
- Optimizar cada uno de los factores evaluados mediante diseños de experimentos que conlleven a la obtención de las condiciones de operación adecuadas para la elaboración posterior de los estudios cinéticos de degradación asociados al proceso estudiado.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 Procesos avanzados de oxidación (PAOs)

En los últimos años se ha producido una rápida evolución de la investigación encaminada a la protección del medio ambiente, debido a la contaminación producida por compuestos tóxicos provenientes de la actividad industrial principalmente, y por la aparición de nuevas exigencias sociales, políticas y legislativas en la mayoría de los países desarrollados, por lo que se han buscado métodos eficientes que ayuden en la eliminación de los contaminantes medioambientales. Las investigaciones se han orientado hacia los métodos de destrucción química, que reciben el nombre de Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). Estos métodos hacen uso de diferentes sistemas reactivos, como la catálisis y la fotoquímica, que se basan en el diseño y construcción de sistemas para el aprovechamiento de la radiación UV o luz visible, de reactores fotoquímicos y métodos de preparación de nuevos fotocatalizadores, operando usualmente a presión y temperatura ambiente (Andreozzi *et al.*, 1999).

Una característica común de estos procesos, es que se basan en “la producción de los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)” (Andreozzi *et al.*, 1999; Blanco y Malato 1996; Brillas *et al.*, 2008a; Brillas *et al.*, 2008b; Legrini *et al.*, 1993). Este radical, principal responsable de la oxidación de compuestos o materia orgánica presente en una disolución, puede

participar en la disolución por medio de 5 mecanismos diferentes (Legrini *et al.*, 1993):

La abstracción de hidrógeno que se refiere a la interacción de los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) con los compuestos orgánicos (HRH), produciendo el radical ($\text{RH}\cdot$) al eliminarle el hidrógeno; este radical reacciona rápidamente con el oxígeno disuelto formando un peroxoradical orgánico ($\text{RHO}_2\cdot$), altamente inestable. Con esto se da paso a las reacciones de oxidación térmica que liberan al radical R, éste reacciona con el oxígeno y radicales $\cdot\text{OH}$ libres en disolución, oxidándose así el radical orgánico:



4.1.1 Fotocatálisis heterogénea

Se entiende como fotocatálisis heterogénea el proceso que implica la utilización conjunta de la luz o radiación ultravioleta y un material sólido inorgánico semiconductor, para promover una transformación química. La radiación incidente que inicia esta secuencia de transformaciones pertenece a una región de longitudes de onda (región visible del espectro o del ultravioleta de bajas energías) que será absorbida preferentemente por el semiconductor (O catalizador), más que por el sustrato de interés.

Contrariamente a lo que podría deducirse, la luz o radiación UV no actúa como catalizador, sino como activador o inductor de la catálisis, consumiéndose en el proceso. (Pelizzetti *et al.*, 1994; Lawless, 1991; Blanco y Malato, 1996; Matthews, 1998;).

Para comprender un poco más el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea, es necesario tener en cuenta la estructura energética de los semiconductores. Los sólidos cristalinos, desde el punto de vista cuántico, poseen diferentes niveles energéticos (orbitales) en los cuales se encuentran alojados los electrones que los componen. Al combinarse los orbitales atómicos discretos de energía similar de los diferentes átomos del cristal, se obtienen orbitales deslocalizados en todo el sólido, los cuales se agrupan en continuidades energéticas llamadas "bandas" (Fox, 1986; Pelizzetti, 1986; Matthews, 1999).

Los niveles energéticos resultantes de la combinación de orbitales atómicos se agrupan en dos bandas diferentes, las cuales están separadas por un espacio que define los diferentes tipos de materiales (conductores, semiconductores y aislantes), esto es, la banda de conducción (BC), formada por los orbitales ocupados por los electrones de valencia, y la banda de valencia (BV), formada por los orbitales asociados al primer estado excitado, vacíos de electrones. En los materiales conductores, las BC y BV se solapan. En los materiales semiconductores y aislantes se extiende una zona de alta energía en la que no existen orbitales y es inaccesible para los electrones, esta zona recibe el nombre de banda prohibida (BP) o banda gap y su amplitud oscila entre $EBP = 1$ y 4 eV para los semiconductores.

4.1.2 Fotocatálisis homogénea

En el proceso de fotocatalisis homogénea interacciona la absorción de la radiación UV y/o la luz visible, con un catalizador y los substratos a degradar en una disolución acuosa. El proceso fotoquímico implica la generación

de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) que inician la oxidación y la degradación de los contaminantes orgánicos (Pignatello *et al.*, 2006; Wang y Hong, 1999).

4.1.2.1 Principios del proceso Fenton

Ha transcurrido ya más de un siglo desde que el químico Henry John Horstman Fenton descubriera la oxidación de algunos ácidos orgánicos como el málico y el tartárico por el agregado simultáneo de un catalizador de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno (Fenton, 1894). La oxidación pudo comprobarse en rangos ácidos de pH, sin necesidad de recurrir a altas presiones o temperaturas, y utilizando equipamiento convencional. Por años el descubrimiento de Fenton sólo atrajo el interés por descifrar el mecanismo detallado por el cual tiene lugar la oxidación y, aún cuando no ha sido posible desarrollar un modelo cinético detallado, se sabe ahora que la oxidación involucra un gran número de intermediarios y reacciones elementales (Pignatello *et al.*, 2006).

Investigaciones recientes han permitido comprobar que el agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo $\text{HO}\cdot$. Este radical libre es en extremo reactivo y se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido, siendo el poder de oxidación de este radical únicamente superado por el flúor (Wang y Hong, 1999).

Es muy importante tener en cuenta fenómenos inhibidores de producción de $\text{HO}\cdot$ en los procesos de Fenton; algunos de los documentados son los siguientes:

- Exceso en los reactivos Fe^{2+} o H_2O_2 : un exceso de iones de hierro puede llevar a contaminación de las corrientes a tratar en vez de una limpieza; el exceso de H_2O_2 puede inhibir la acción de los radicales $\cdot\text{OH}$ (Gogate y Pandit, 2004).
- Presencia de radicales $\text{R-O-O}\cdot$ y presencia de halógenos, sulfatos y fosfatos (Pignatello *et al.*, 2006; Jayson *et al.*, 1973).

También puede ocurrir que la presencia de iones que compiten por los radicales $\cdot\text{OH}$ es de tal magnitud que se requieren relaciones de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COT}$ con valores tan altos como 1000 (Gogate y Pandit, 2004). En este comportamiento están exceptuados los nitratos y los percloratos ya que no inactivan los radicales $\cdot\text{OH}$ (Pignatello *et al.*, 2006).
 $\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$ (3)

En la ecuación 3, se observa la formación de los radicales hidroxilos, que se producen por la descomposición del H_2O_2 por efectos del hierro, el cual cambia de estado de Fe^{+2} a Fe^{+3} . Los radicales hidroxilos son fuertes agentes oxidantes, sin embargo, su acción en algunas ocasiones, no suele ser suficiente para la oxidación de los contaminantes orgánicos en disolución. En el proceso Fenton, después de que el Fe^{+2} descompone al H_2O_2 , los radicales $\cdot\text{OH}$ siguen reaccionando con el Fe^{+2} remanente en disolución, hasta que éste se convierte totalmente a Fe^{+3} , además, de oxidar a la materia orgánica presente (RH) obteniendo los productos de la reacción (ec. 4, 5) (Andreozzi *et al.*, 1999; Bauer, and Fallmann, 1997; Fallmann *et al.*, 1995; Safarzadeh *et al.*, 1996).



4.1.2.2 Alcances y limitaciones del proceso Fenton

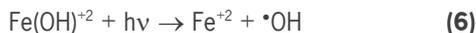
El tratamiento químico de contaminantes orgánicos utilizando el reactivo Fenton es una alternativa económica y efectiva con un gran potencial de aplicación; ha conllevado a buenos resultados en la degradación de compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados (Brigda, 1995).

Puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO (Carneiro *et al.*, 2007; Nuñez *et al.*, 2007). También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables (Safarzadeh *et al.*, 1996).

Sin embargo, y a pesar de la gran variedad de compuestos orgánicos que son posibles del ataque con el reactivo Fenton, algunas compuestos son más refractarios que otros, requiriendo de temperaturas más elevadas para su oxidación. Por ejemplo el benceno o el fenol se oxidan con relativa facilidad, mientras que los derivados clorados son menos reactivos y demandan mayor tiempo para su tratamiento o temperaturas más elevadas. En muchos casos, un substrato orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede ser oxidado alterando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador. En conclusión, las condiciones óptimas del tratamiento dependerán necesariamente de cada efluente en particular, su composición y toxicidad (Nesheiwat y Swanson, 2000).

4.2 Proceso foto-Fenton

Se ha observado que la degradación de contaminantes orgánicos con la reacción Fenton (ecuación 3) aumenta cuando el sistema es irradiado con radiación UV (Andreozzi *et al.*, 1999). Este factor adicional en la reacción aprovecha el espectro de longitudes de onda mayores a 300 nm hasta 600 nm. La fotólisis de los complejos de Fe^{+3} que se formaron en la reacción de Fenton en oscuridad (por ejemplo en forma de $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$), hace que se regenere el Fe^{+3} a Fe^{+2} logrando que este siga reaccionando con los radicales hidroxilo existentes, o los que se adicionaron al agregar nuevas porciones de H_2O_2 al sistema, continuando así la reacción de oxidación (Lucas y Peres, 2006; Muruganandham y Swaminathan, 2007, Gilpavas *et al.*, 2009).



Con la regeneración del Fe^{+2} y los radicales $\cdot\text{OH}$ producidos, estos últimos reaccionan con las moléculas orgánicas, formando los radicales orgánicos $\text{RH}\cdot$ (7). La concentración de iones ferrosos afecta directamente la concentración de radicales hidroxilo producida, debido a que un ión Fe^{+2} produce un radical hidroxilo. Las concentraciones de Fe^{+2} y de H_2O_2 que se utilizan dentro del proceso no pueden ser al azar, debido a que una gran cantidad de hierro en el sistema provoca turbidez y por lo tanto impide el paso de la radiación UV necesaria para la fotólisis. Por lo tanto, la relación $\text{Fe}^{+2}\text{-H}_2\text{O}_2$ debe ser la mínima posible, evitando así la recombinación de los $\cdot\text{OH}$ y evitando que se produzca una excesiva precipitación de complejos de Fe^{+3} , los cuales, con el control del pH se logra retardar, debido a que este precipita a pH por encima de 3 (Modirshahla *et al.*, 2007; GilPavas y Gómez-García, 2009).

4.3 Comparación del proceso Fenton con otros procesos avanzados de oxidación

Muchos estudios han sido realizados con el fin de comparar la efectividad de degradación con diferentes procesos avanzados de oxidación para diferentes sustancias.

- Para la degradación de nitrofenol y clorofenol, se ha reportado que la oxidación empleando el reactivo de Fenton es más efectiva que emplear $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. (Lipczynska-Kochany 1992; Trapido y Kallas, 2000).
- Otro estudio encontró más eficiente emplear foto-Fenton que una foto-degradación en presencia de TiO_2 para tratar aguas residuales; se concluye en dicho estudio que esta diferencia se debe a que con el método foto-Fenton se produce mayor cantidad de radicales $\text{HO}\cdot$ y por lo tanto hay una mejor descomposición de los contaminantes (Bauer, 1995).

- Otra investigación demostró que Fenton y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ alcanzaron el 90% de degradación de un herbicida (Atrazina) sin presentarse una diferencia significativa en la duración de ambos procesos avanzados de oxidación (De Laat *et al.*, 1999).
- LeChampion y colaboradores (1999) aseveran que a la hora de remover 5-Nitro-1,2,4 Triazol-3-ona-químico, altamente explosivo, el reactivo Fenton (estudiándose bajo los parámetros 0.1–0.75 g/L FeSO_4 ; pH = 3; 0.1–1% H_2O_2) es más efectivo que el proceso TiO_2/UV (0.1–0.8 g/L TiO_2).
- Un estudio paralelo al desarrollado por Trapido y Kallas (2000) fue desarrollado por Benítez y colaboradores, quienes evaluaron tres procesos de oxidación avanzada diferentes (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y Fenton) para la descomposición de clorofenol y nitrofenol, reportando que la descomposición más efectiva fue con Fenton.
- Otro estudio que también reporta experimentos comparativos entre varios PAOs fue entre UV/TiO_2 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ y foto-Fenton en la degradación de un pigmento amarillo (Amarillo 14), encontrando resultados en degradación de carga orgánica muy similares entre ellos, excepto con $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, tratamiento que no fue tan efectivo (Muruganandham y Swaminathan, 2007).
- Un mayor desempeño de foto-Fenton con respecto a Fenton fue documentado para la mineralización de aguas con un pigmento, donde se reporta una mineralización del 46.4% con foto-Fenton y 21.6% con Fenton; ambos procesos obtuvieron reducciones similares en la coloración inicial, también se reportan relaciones óptimas muy similares bajo las mismas condiciones de operación: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/\text{Tinte} = 9.6:1$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 4.9:1$, trabajando con pH = 3.0 (Lucas y Peres, 2006).
- Otro caso en el que el proceso foto-Fenton reporta mayor degradación que Fenton fue al evaluar la degradación de pigmentos bajo las siguientes

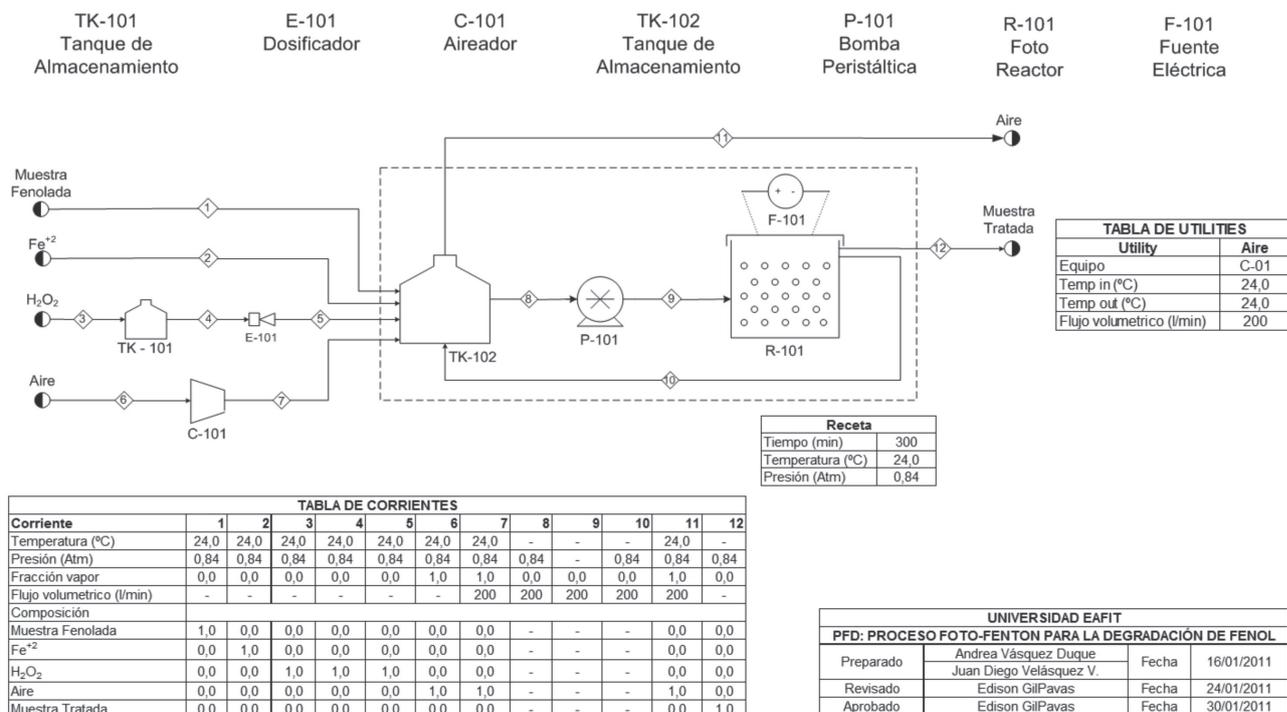
condiciones de operación: concentración inicial de colorante de 40 mg/L, concentración inicial de Fe^{2+} = 0.1 mmol, pH = 3.0. Los parámetros sólo varían en la concentración inicial de H_2O_2 , la cual fue de 500 mg/L y de 700 mg/L para Fenton y foto-Fenton respectivamente (Modirshahla *et al.*, 2007).

4.4 Eficiencia y escalado del proceso

Martínez y López (2001) explican que el tratamiento de efluentes por lotes resulta ser muy flexible a variaciones en la composición de la carga, pero sólo es económicamente eficiente para pequeños volúmenes, por ejemplo, lotes conteniendo mezclas de solventes que son típicos en industrias de la química fina o farmacéutica. Las principales desventajas son la baja automatización del proceso y la limitación que impone el control de la exotérmica de la reacción.

Un proceso intensificado favorecería un diseño intrínsecamente seguro a un costo sustancialmente menor. Si bien el diseño esquemático en un proceso Fenton intensificado es relativamente sencillo, su concreción práctica depende de un desarrollo experimental a escala laboratorio/banco que permita cuantificar la sensibilidad paramétrica de la reacción de Fenton aplicada a contaminantes concretos respecto de factores tales como acidez, temperatura, relaciones másicas oxidante/contaminante, relaciones óptimas entre catalizador y peróxido de hidrógeno, etc. En la Figura 2, se presenta una alternativa conceptual para la intensificación del proceso Fenton; allí, la concepción del proceso se centra en la integración de un micro-reactor intensificado con un tanque de reciclo para constituir un lazo interno de reciclo desacoplado de las variaciones de la carga y descarga de la corriente a tratar.

FIGURA 2
Proceso Fenton intensificado. (Vasquez *et al.*, 2011)



5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Solución a tratar

El contaminante tratado en este proyecto proviene de los laboratorios de ingeniería de procesos de la Universidad EAFIT. La muestra se mantuvo refrigerada con el fin de evitar la degradación de los componentes. Estos residuos líquidos se caracterizan por su alto grado de contaminación y composición variable, sin embargo, la cantidad generada mensualmente es relativamente baja, alrededor de 40 litros. Las principales características de los residuos líquidos se presentan en la tabla 1.

TABLA 1
Características principales del residuo líquido

Parámetro	Unidades	Valor
DQO	(mg/L)	6600
DBO ₅	(mg/L)	957
DBO ₅ /DQO	-	0,145
COT	(mg/L)	2450
pH	-	3,69
Densidad	(g/cm ³)	1,0017
Viscosidad	(cp)	0,9384
Conductividad	(mS/cm)	2,120

5.2 Reactivos

Todos los reactivos empleados, ácidos, bases, catalizadores, solventes orgánicos y demás sustancias químicas empleadas, fueron grado analítico y suministrado por diferentes compañías y se utilizaron en el proceso fotoquímico sin purificación adicional. Las soluciones fueron preparadas con agua obtenida del sistema Milli-Q.

5.3 Montaje del sistema de degradación

En esta investigación se evaluó y se construyó un fotoreactor cilíndrico operado en modo semibatch, con un volumen de trabajo de 300 ml y un diámetro interno de 4 cm. Se emplearon tres tipos de lámparas con diferente radiación UV (F6T5 6W black light Hg de 365 nm, F6T5 6W UV-B UVP 34-0044-01 Hg de 310 nm y TUV 8W Hg marca Philips de 252 nm). La Figura 3, muestra el montaje para el proceso de degradación, con aireación constante, 0.603 L/min, bomba de aire powerlife P-500. Una bomba (de flujo regulable) modelo EZCD1 de 6.3 gal/h fue utilizada para hacer circular el agua contaminada, en sistema de flujo cerrado. La lámpara se introduce en un tubo de borosilicato de diámetro 2.4 cm, el cual se ubica al interior del reactor, para evitar el contacto de la lámpara con la muestra a tratar y de esta forma evitar que la lámpara se deteriore. Los residuos líquidos empleados en el estudio, se refrigeraron para evitar la degradación de sus

componentes, luego se prepararon las diluciones, para obtener las concentraciones iniciales para la realización de cada uno de los experimentos. La eficiencia del proceso fue evaluada midiendo el porcentaje de degradación de la DQO (%DDQO), el cual fue calculado a partir de la ecuación 8.

$$\%DDQO = \frac{(C_0 - C)}{C_0} * 100 \quad (8)$$

Donde C_0 y C , representan la concentración inicial y final de la DQO, respectivamente.

El sistema se mantenía en constante agitación a 280 rpm. Ver figura 3.

En la tabla 2 y en la figura 4, se muestra en detalle las características del foto-reactor.

FIGURA 3
Esquema del proceso de fotodegradación

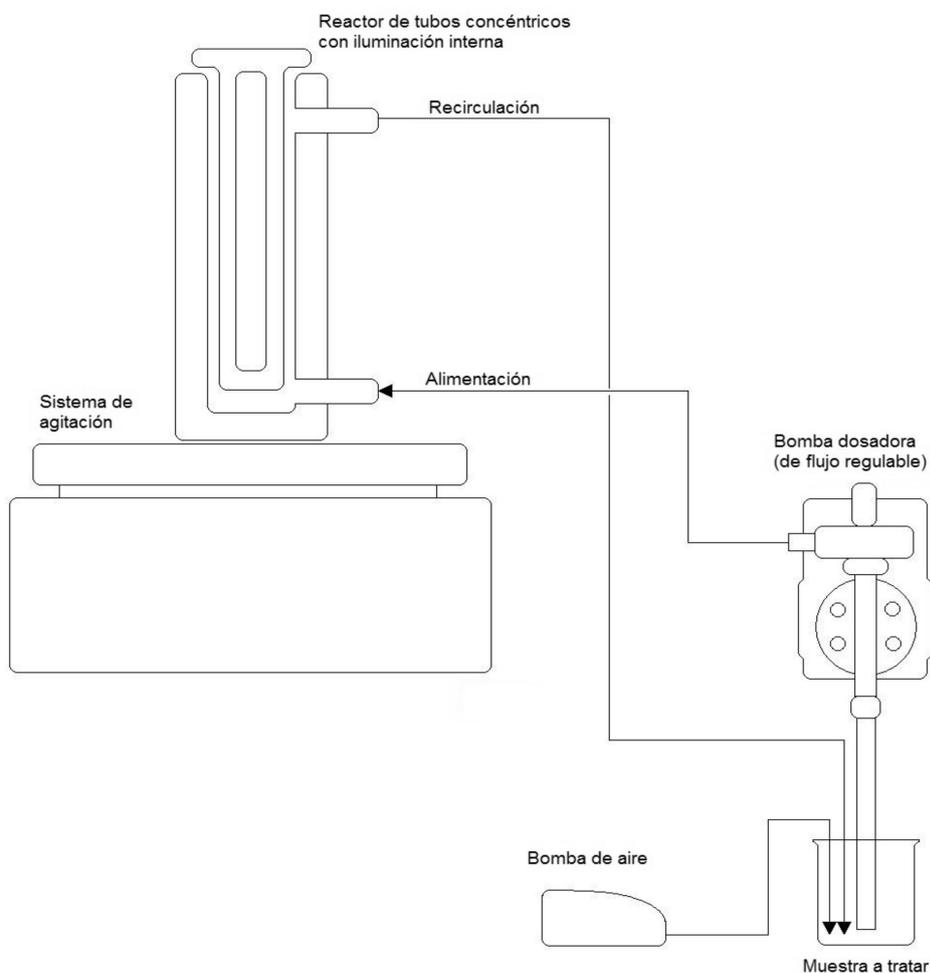


TABLA 2
Características del foto-reactor utilizado

Material	Vidrio / Borosilicato
Diámetro externo	7.0 cm
Diámetro interno	4.0 cm
Longitud	24.0 cm
Capacidad	0.3 L

FIGURA 4
Foto-reactor utilizado en el proceso de degradación



5.4 Métodos analíticos

La velocidad de degradación de la materia orgánica y mineralización de la solución contaminante fue determinada midiendo la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT) respectivamente. En concordancia con lo estipulado por Eaton y colaboradores (2005), el procedimiento empleado para medir la DQO fue el método estándar de reflujo cerrado, método 5220D; el empleado para medir el COT fue el método estándar de oxidación húmeda, con medición colorimétrica, método 5310D. La metodología y reactivos utilizados para tales fines obedecen a la adaptación propuesta por Macharey-Nagel GmbH & Co. KG. (Eaton et al., 2005). Las pruebas para la determinación de biodegradabilidad incluyen la medición de la DBO₅ por el método respirométrico y la prueba de Zahn-Wellens.

5.5 Análisis estadístico y diseño de experimentos

5.5.1 Diseño de Experimentos preliminar

Se realizaron ensayos preliminares con el fin de determinar las variables y condiciones de operación, que presentaran los mejores resultados con respecto al porcentaje de degradación de la DQO (%DDQO). Las condiciones de operación iniciales fueron definidas con base en trabajos previos realizados en nuestro grupo (GilPavas y Gómez-García, 2009; GilPavas et al., 2009). Con esta información se realizó un diseño de experimento completamente aleatorio, o de clasificación, diseño útil para describir un experimento en el que se desean comparar k tratamientos (niveles de un factor), donde las unidades experimentales son homogéneas y los tratamientos son asignados en forma completamente aleatoria a estas unidades experimentales. La variable de respuesta fue el %DDQO. Los factores y niveles se presentan en la Tabla 3. Con los resultados obtenidos en el diseño de experimentos preliminar, se realizó un nuevo diseño de experimentos de superficie de respuesta, tipo Box-Behnken, con el objetivo de optimizar las condiciones de operación.

TABLA 3
Factores y niveles para el diseño de experimentos preliminar

Factor	Nivel 1	Nivel 2
Concentración de H ₂ O ₂ (ml/L)	1	3
Concentración de iones Fe ²⁺ (mmol/L)	0.1	0.5
Pulsos de la bomba	30	60
DQO inicial de la solución (ppm)	2400	6600

5.5.2 Diseño de experimentos final

El método de superficie de respuesta (MSR) fue empleado para evaluar y determinar las condiciones óptimas de operación que maximizan la velocidad de degradación de la DQO. Esta metodología, es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influenciada por varias variables y el objetivo es optimizar la respuesta, como es el caso bajo estudio. El modelo de superficie de respuesta empleado considera todos los factores principales y sus interacciones. Los experimentos se llevaron a cabo bajo las condiciones experimentales definidas en el numeral 2.3. Los efectos principales de los tres factores independientes estudiados: conductividad, pH y concentración inicial de la solución, se evaluaron mediante el diseño de experimentos tipo Box-Behnken, método especial para analizar procesos con varios factores o con restricciones de combinación de niveles en algunos de ellos, su principal ventaja es que son rotables y reducen el número de pruebas experimentales. Para el análisis estadístico se emplearon herramientas como; el análisis de varianza, ANOVA, diagrama de Pareto, gráfica de superficie de respuesta y la correlación de los mismos, con el fin de determinar si cada uno de los factores analizados tiene un efecto significativo en la velocidad de degradación ($P \leq 0,05$) y el valor óptimo de las variables y de esta manera favorecer la efectividad del proceso. La programación de los experimentos y análisis estadístico de los datos se realizó con ayuda del software estadístico Statgraphics 5.1. Se realizaron 15 experimentos con una replica, los cuales fueron efectuados de manera aleatoria con el fin de

evitar algún sesgo sistemático. Cada uno de los factores se estudió a tres niveles, de acuerdo con resultados obtenidos en ensayos preliminares. En la Tabla 4, se muestran las variables evaluadas y los tres niveles elegidos para la programación de las pruebas experimentales. Las variables fueron codificadas de acuerdo a la ecuación (9). (Montgomery, 2005).

$$X_i = \frac{(x_i - x_{pc})}{\Delta x_i} \quad (9)$$

Donde X_i es el nivel codificado, x_i es el valor real, x_{pc} es el valor real del punto central y Δx_i es el valor del cambio de la variable entre nivel.

Los datos fueron ajustados a un modelo polinómico de segundo orden. El modelo empleado en la superficie de respuesta fue el siguiente:

$$Y_i = \beta_0 + \sum_1^3 \beta_i X_i + \sum_1^3 \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum_1^3 \sum_1^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (10)$$

Donde; β_0 , β_i , β_{ii} , β_{ij} , son los coeficientes de regresión para los términos intercepto, lineal, cuadrático e interacciones, respectivamente y X_i y X_j son las variables independientes. La calidad de este modelo y su poder de predicción, están relacionados con el coeficiente de variación, R^2 . La respuesta fijada como objetivo en este proceso fue el porcentaje de degradación de la DQO, %DDQO, (Y_i).

La programación de los experimentos y análisis estadístico de los datos se realizaron con ayuda del software estadístico Statgraphics Plus 5.1®. Los factores y niveles se presentan en la Tabla 4.

TABLA 4
Factores y niveles para el diseño de experimentos final

Factor	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Concentración de H_2O_2 (ml/L)	1	2	3
Concentración de iones Fe^{2+} (mmol/L)	0.1	0.3	0.5
DQO inicial de la solución (ppm)	2400	4600	6600

Paralelamente, un diseño de experimentos factorial de nueve ensayos permitió estudiar la incidencia de la longitud de onda de la radiación empleada y de la concentración de persulfato de sodio agregado al proceso como otro agente oxidante. La tabla 5, relaciona las condiciones de este estudio complementario:

A partir de los resultados obtenidos por los análisis estadísticos se procedió con los estudios cinéticos de degradación de DQO y COT, dosificando los agentes oxidantes en el tiempo, con el objetivo de obtener mayores porcentajes de degradación.

TABLA 5
Factores y niveles para el diseño de experimentos factorial

Factor	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Longitud de onda de la lámpara (nm)	252	310	365
Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (g/L)	0.2	0.6	1.0

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran los resultados de los ensayos preliminares y de los diseños de experimentos aplicados en la investigación.

6.1 Resultados ensayos preliminares

Los ensayos se realizaron en el reactor de tubos concéntricos con lámpara de iluminación interna y de longitud de onda de 310 nm, durante 3 horas de reacción, con reinyección de H_2O_2 a los 60 minutos; la cantidad de H_2O_2 reinyectada fue siempre la equivalente a la adicionada al comienzo de cada ensayo. En la tabla 6, se observa que los mejores resultados se obtienen en los experimentos 1 y

12. La figura 5, diagrama de probabilidad normal muestra el efecto de cada uno de los factores en el proceso de fotodegradación.

Las variables con mayor incidencia en el proceso de fotodegradación fueron la concentración de H_2O_2 y la concentración de la solución inicial, como se muestra en la figura 5, las variables que se encuentran más alejadas de la línea diagonal son las significativas, se tuvo en cuenta también la variable concentración de Fe^{+2} , con estas variables se realizó el diseño de experimentos final, con el fin de optimizar las condiciones de operación.

FIGURA 5
Probabilidad normal de los efectos

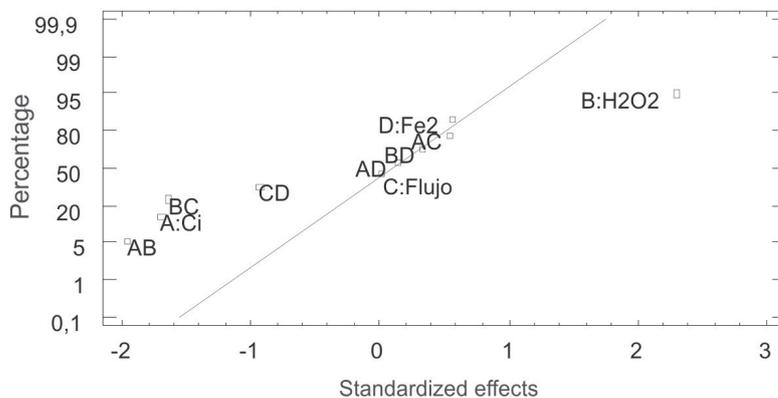


TABLA 6
Resultados ensayos preliminares

Ensayo	DQO inicial (ppm)	H ₂ O ₂ (ml/L)	Fe ²⁺ (mmol/L)	Flujo(pulsos)	% DDQO
1	2400	3	0.5	30	38,59
2	2400	1	0.1	60	35,35
3	6600	1	0.5	30	21,72
4	2400	1	0.5	60	19,69
5	6600	1	0.1	30	18,79
6	2400	1	0.5	30	16,55
7	6600	1	0.1	60	17,76
8	6600	3	0.1	60	26,72
9	2400	3	0.5	60	33,11
10	6600	3	0.5	30	24,31
11	2400	3	0.1	60	30,23-
12	2400	3	0.1	30	36,48
13	6600	3	0.1	30	17,59
14	6600	1	0.5	60	26,38
15	6600	3	0.5	60	23,28
16	2400	1	0.1	30	7,38

6.2 Resultados diseño de experimentos final

Los ensayos fueron realizados con lámpara UV de 310 nm, durante un tiempo de reacción de 3 horas, con reinyección de H₂O₂ a los 60 y 120 minutos. Los resultados obtenidos en el diseño de experimentos se presentan en la tabla 7, donde se observan los porcentajes de degradación de la DDQO, obtenidos en cada uno de los ensayos. En la tabla 7, se puede apreciar, que el mayor %DDQO se obtuvo en

los ensayos 2 y 12 con un 38%. En la tabla ANOVA, (tabla 8), se observa, el valor P, el cual proporciona información sobre el grado de compatibilidad de los datos obtenidos con la hipótesis nula, este valor comprueba la importancia estadística de cada uno de los factores. Cuatro de los factores manifiestan valores P inferiores a 0,05, lo que indica que estos factores tienen efecto estadísticamente significativo en %DF, con un grado de confianza del 95,0%. (Montgomery, 2005).

TABLA 7
Resultados diseño experimentos final

Ensayo	DQO inicial (mg/L)	H ₂ O ₂ (ml/L)	Fe ²⁺ (mmol/L)	% DDQO
1	4600	1	0.1	8.22
2	2400	2	0.5	48.43
3	2400	3	0.3	29.71
4	2400	2	0.1	20.45
5	4600	2	0.3	29.55
6	4600	2	0.3	28.43
7	6600	1	0.3	16.20
8	4600	3	0.1	28.43
9	6600	2	0.1	16.58
10	6600	3	0.3	21.72
11	2400	1	0.3	24.44
12	4600	3	0.5	38.82
13	4600	2	0.3	27.13
14	6600	2	0.5	8.20
15	4600	1	0.5	15.45

A partir de la tabla ANOVA, tabla 8, se puede determinar, que tanto, la concentración de H₂O₂, la concentración de Fe⁺² y la interacción AC, son factores significativos en el

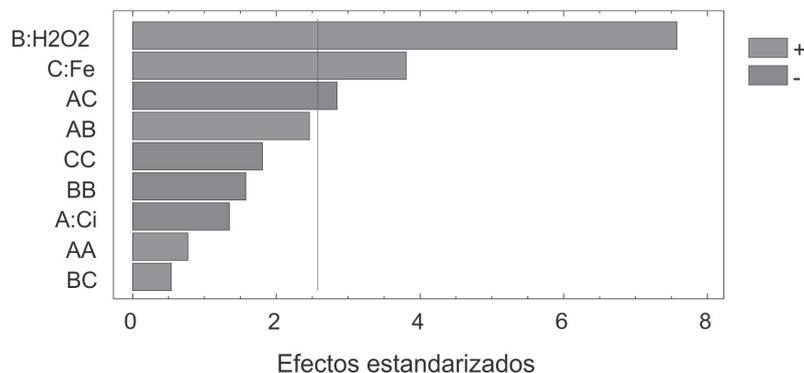
proceso de degradación de la DQO. Se obtuvo un valor de R² =94,87 %, lo cual indica que el modelo explica en un 94,87% la variabilidad en el %DDQO.

TABLA 8
Tabla ANOVA, %DDQO (Statgraphics)

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Relación-F	Valor-P
A:Cl	17,739	1	1,64	0,257
B:H ₂ O ₂	614,06	1	56,71	0,001
C: Fe ⁺²	154,31	1	14,25	0,013
AA	5,452	1	0,50	0,51
AB	63,8704	1	5,90	0,06
AC	85,0228	1	7,85	0,038
BB	25,6644	1	2,37	0,184
BC	2,4837	1	0,23	0,652
CC	33,2982	1	3,08	0,14
Total error	54,1412	5		
Total (corr.)	1056,19	14		
R²= 94,87%				

En la figura 6, diagrama de Pareto, permite asignar un orden de prioridades, es decir, que factores son significativos en el proceso de degradación. En este diagrama las barras que sobrepasan la línea vertical son los factores y/o interacciones que afectan el %DDQO.

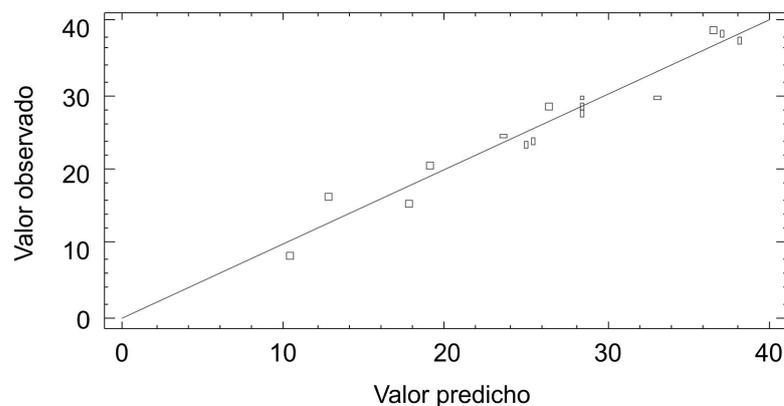
FIGURA 6
Diagrama de Pareto estandarizado para % DDQO



En la figura 6, se puede apreciar que los factores que afectan la degradación son: la concentración de H_2O_2 , la concentración de Fe^{+2} y la interacción AC ($Ci-Fe^{+2}$). La concentración de H_2O_2 y Fe^{+2} son directamente proporcionales a la variable respuesta; es decir, un aumento en el valor de estos factores, favorece significativamente el %DDQO.

Como se muestra en la figura 7, el %DDQO para las condiciones de operación estudiadas, se ajusta perfectamente a un modelo de regresión de segundo orden, lo que se corrobora al comparar los valores observados (experimentales) con los valores predichos por el modelo, los puntos se aproximan a una línea recta con un alto valor del coeficiente de correlación, $R^2 = 0,9487$.

FIGURA 7
Comparación de los valores observados y predichos por el modelo para el %DDQO



Con la ayuda del programa estadístico, se predice el máximo %DDQO es 68,75% en tres horas de operación, para unas condiciones de concentración inicial de fenol de 2400 mg/L de DQO, dosis de H_2O_2 de 1.5 ml/L y concentración de Fe^{2+} de 0.3 mM. La ecuación del modelo de regresión cuadrático, se muestra en la ecuación 11 (Statgraphics Plus for Windows 5.1, 1999-2004)

$$\begin{aligned} \%DDQO = & -0,69 - 7,43 * Ci + 10,13 * H_2O_2 + 105,23 * Fe + 1,22 * Ci^2 + 3,996 * Ci * H_2O_2 \\ & - 23,06 * Ci * Fe - 2,64 * H_2O_2^2 + 3,94 * H_2O_2 * Fe - 75,08 * Fe^2 \end{aligned} \quad (11)$$

6.3 Cinéticas de degradación

El estudio cinético se realizó empleando las condiciones óptimas obtenidas a partir del análisis estadístico, manteniendo constante el volumen de muestra, tipo de reactor, pH, etc. Adicionalmente, se evaluaron las cinéticas de degradación de DQO y COT, tanto para el proceso UV, Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton asistido con $Na_2S_2O_8$.

6.3.1 Cinéticas de degradación de la DQO y COT

Con las condiciones óptimas, DQO inicial de 2400 mg/L, H₂O₂ 1 ml/L, Fe⁺² 0,3 mM, lámpara UV 310 nm y flujo de 60 pulsos se realizó el estudio cinético. Los ensayos de degradación fueron realizados con los procesos fotólisis (UV sola), Fenton, Fe⁺² + H₂O₂ (F), Foto-Fenton (FF) y Foto-Fenton + Na₂S₂O₈ (FF+PS) se muestran en las figuras 8 y 9. En las figura 8 y 9, se observa que el proceso de fotólisis, no es significativo. Y el proceso más eficiente es el FF+PS, debido a que el ión persulfato (S₂O₈⁻²) genera radicales [•]OH adicionales (reacción 13), incrementando la velocidad de degradación, y a la vez, evitando y reduciendo la probabilidad de recombinación de los radicales [•]OH, adicionalmente, se producen radicales [•]SO₄⁻ que también son agentes altamente oxidantes (reacción 12). La captura de electrones (reacción 12) y la generación de radicales [•]OH

adicionales (reacción 13) son la responsable del incremento en la magnitud de la velocidad de degradación de la DQO y COT (Malato, et al., 1999a; Malato, et al., 1999b). El orden de la eficiencia del proceso de degradación de los residuos líquidos fue: FF + PS > FF > F > UV.



En las figuras 8 y 9 se observa que el proceso foto-Fenton alcanzó degradaciones del 78% de la DQO y 67,61% de mineralización (COT). El efecto sinérgico del proceso foto-Fenton con Na₂S₂O₈ aumentó significativamente la velocidad de degradación del proceso, del 92,5% de la DQO y 79% del COT.

FIGURA 8
Proceso de degradación de la DQO. Fotólisis (UV), Fenton(F), foto-Fenton (FF)
y foto-Fenton + Na₂S₂O₈ (FF+PS)

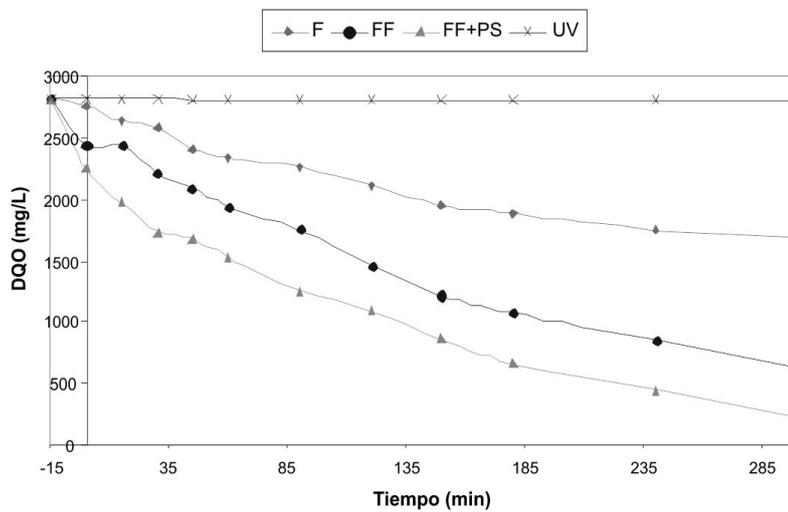
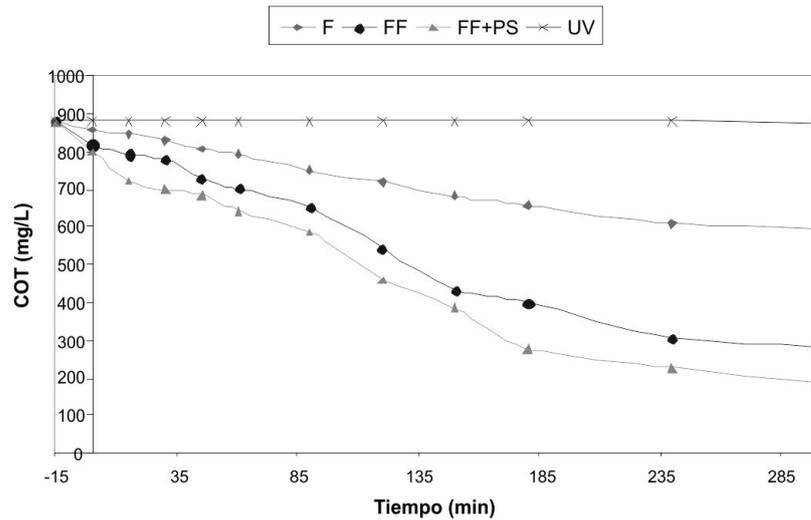


FIGURA 9
Proceso de mineralización (COT). Fotólisis (UV), Fenton(F), foto-Fenton (FF)
y foto-Fenton + Na₂S₂O₈ (FF+PS)



6.3.2 Prueba de Biodegradabilidad

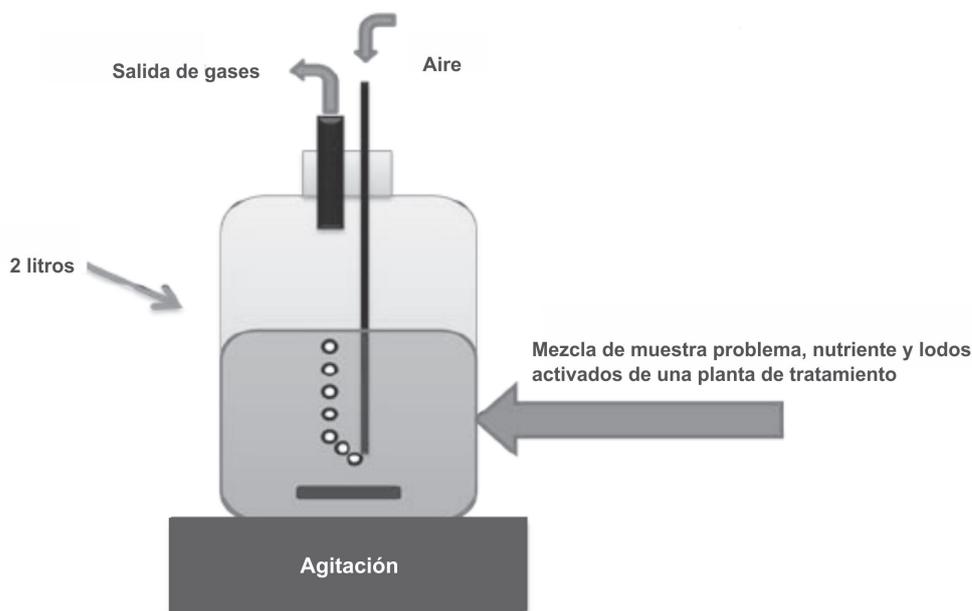
El análisis de biodegradabilidad se realizó para la muestra que presentó las condiciones óptimas de degradación, que corresponde a la muestra de 2400 mg/l de DQO. Para la determinación de la biodegradabilidad de la muestra, antes y después del tratamiento, se empleó el método de Zahn-Wellens, que es un método adoptado desde 1981 por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD), como una guía para la determinación de la biodegradabilidad intrínseca. El principio de la prueba se fundamenta en la medición de la relación de carbón removido (CR). La medición requiere una mezcla de

muestra problema, nutrientes minerales y lodos activados provenientes de una planta de tratamiento. La mezcla es agitada y aireada en la oscuridad durante un tiempo de 28 días, figura 10. La relación de CR es monitoreado midiendo el carbono orgánico disuelto, la demanda química de oxígeno (DQO) o el carbono orgánico total (COT) y se calcula mediante la ecuación 14. La prueba se considera positiva cuando la eliminación del carbono sea aproximadamente el 70% dentro de los 28 días.

$$CR = 1 - \left[\frac{C_{p(t)} - C_{s(t)}}{C_{p(o)} - C_{s(o)}} \right] \quad (14)$$

FIGURA 10

Sistema para la prueba de biodegradabilidad, Zahn-Wellens, método EMPA OECD302

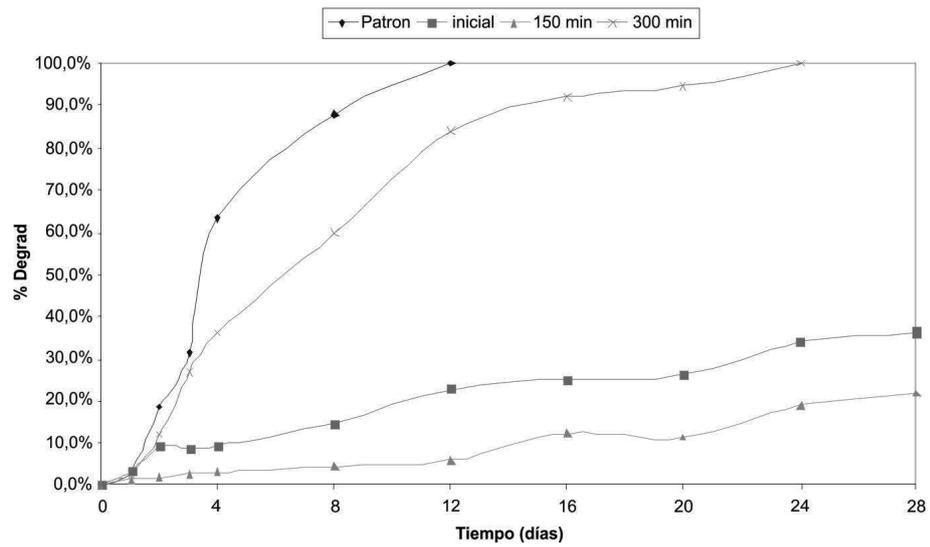


Los resultados de la biodegradabilidad se muestran en la figura 11, para el compuesto patrón (etilenglicol), el cual se degrada 100% en 12 días, con esta prueba se demuestra la efectividad del lodo activado, el cual fue proporcionado por la planta de tratamiento de San Fernando, Medellín. También se evaluó la biodegradabilidad de la muestra inicial y a dos tiempos de tratamiento, a los minutos 150 y 300. En la figura 11, se observa que la prueba de biodegradabilidad para la muestra inicial fue negativa, no es biodegradable, lo que indica que esta muestra no

se puede degradar mediante un proceso biológico directo, los microorganismos requieren de una adaptación previa. La muestra al minuto 150 de tratamiento con el proceso foto-Fenton, igualmente no es biodegradable, esto debido a que en el proceso de oxidación se generan subproductos que son más tóxicos que los compuestos originales. La biodegradabilidad de la muestra en el minuto de 300 de tratamiento es completamente biodegradable, en 24 días se logra degradar al 100%.

FIGURA 11

Prueba de biodegradabilidad mediante método de Zahn-Wellens, método EMPA OECD302



CONCLUSIONES

La optimización del proceso foto-Fenton, presenta buenos resultados en cuanto a la degradación de la demanda química de oxígeno y carbono orgánico total en los residuos líquidos de laboratorios, cuyas condiciones óptimas de operación fueron: Concentración inicial de la DQO 2400 mg/L, concentración de H_2O_2 1 ml/L, concentración de Fe^{+2} 0,3 mM, longitud de onda UV 310 nm y flujo de la solución equivalente a 60 pulsos, con estas condiciones se obtienen degradaciones del orden del 78% y 67,61% para la DQO y COT, respectivamente. La eficiencia del proceso foto-Fenton aumenta con la incorporación del persulfato de sodio, debido a que se incrementan los radicales $\cdot\text{OH}$ en los residuos líquidos tratados, reportando valores del 92,5% y 79% para la DQO y COT, respectivamente. El tratamiento realizado, logra en alta medida la recuperación del agua, haciéndola altamente biodegradable por métodos biológicos, sin la previa adaptación de microorganismos. Así mismo, esta agua, cumple con las especificaciones requeridas para su vertimiento, según el Decreto 1594 de 1984, en el alcantarillado de la ciudad de Medellín-Colombia.

Hay que tener presente que la muestra problema hay que diluirla, debido que con la concentración original de la DQO, 6600 mg/L, la eficiencia del proceso no es buena, sin embargo, debido a que los volúmenes generados en los laboratorios son pequeños (40 litros mensuales), los costos por diluir no incrementan significativamente el costo del proceso, adicionalmente, la dilución con agua potable se realizaría solamente una vez, debido a que posteriormente se realizaría con el agua tratada. Una adecuada gestión de los residuos peligrosos determinará las formas de reducir, reutilizar y/o eliminarlos de forma segura, evitando la contaminación del medio ambiente.

El tratamiento de residuos peligrosos debe apoyarse en el uso de técnicas analíticas que permitan realizar un seguimiento adecuado de la transformación del residuo, por ejemplo, mediante la medida del carbono orgánico (COT), la DQO, o el uso de la espectroscopía infrarroja para dilucidar posibles mecanismos de reacción, o pruebas de toxicidad para verificar la reducción o eliminación de la naturaleza tóxica de los residuos.

De lo anterior, el tratamiento de residuos de laboratorios universitarios tiene varios intereses fundamentales:

- Valor docente, al concienciar a los estudiantes en la búsqueda de sistemas de gestión y tratamiento de los residuos peligrosos que ellos mismos producen al final de sus prácticas de laboratorio o de investigación.
- Promover la investigación y desarrollo de sistemas de tratamiento y/o eliminación in situ de los residuos, aplicando técnicas de oxidación convencional y/o de oxidación avanzada, buscando la reducción de los costos.

A pesar de los valores relativamente altos de porcentajes de reducción del COT y de la DQO en el tratamiento de los residuos, esto no significa que se haya alcanzado la transformación total de los residuos. Se deben hacer pruebas de biodegradabilidad (método de Zahn Wellens) o pruebas de ecotoxicidad (bioensayos de inhibición o de bioluminiscencia) con el fin de verificar el grado de toxicidad de los residuos peligrosos antes y después del tratamiento aplicado. Esto es fundamental debido a que pueden producirse, durante el proceso de foto-degradación, productos intermedios de reacción que son más tóxicos que los residuos originales.

Hay que realizar una gestión interna de los residuos peligrosos, con el objetivo de formar y sensibilizar en temas ambientales a los alumnos, técnicos de laboratorio y profesores, buscando la reducción del impacto ambiental provocado por el vertido en la red urbana de los residuos. Además, la correcta gestión de los residuos en el laboratorio constituye un aspecto fundamental en la aplicación de las buenas prácticas de laboratorio

BIBLIOGRAFÍA

- Alsina, Jordi, (1996). "Manual de tratamiento de los residuos tóxicos y peligrosos – Estado actual del plan de gestión de los residuos en la Universidad de Barcelona". Universidad de Barcelona, Comité de Seguridad y Salud de la UBA. pp. 13-18, 29-30.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. & Marotta, R. (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today*, 53, pp. 51-59.
- Ashbrook, P., Reinhardt, P., (1985). "Hazardous wastes in academia". *Environ. Sci. Technol.*, 19 (12), pp. 1150-1154.
- Bauer, R. y Spacek W. (1995). "Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment-comparison between photodegradation with TiO_2 and the photo-fenton reaction". *Chemosphere*, **30**, 477-484.
- Bauer, R., and Fallmann, H., (1997). "The photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method". *Res. Chem. Intermed.*, 23 (4), pp. 341-354.
- Benítez, F. J., Beltran-Heredia, J., Acero, J. L. y Rubio, F. J. (2000). "Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes". *Chemosphere*, **41**, pp. 1271-1277.
- Bigda, R. J. (1995). "Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment" *Chemical Engineering Progress*, Vol. 91, No. 12, pp. 62-66.
- Blanco, J.; Malato, S., (1996). "Tecnología de Fotocatálisis Solar, Utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales", 31, CIEMAT. Escobar impresores, España.
- Brillas, E; Garrido, A; Guinea, E; Arias, C; Cabot, P-L.; Rodríguez, R; Centellas, F. (2008a). "Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide". *Water Research*. Vol. 42; pp. 499–511.
- Brillas, E., Garrido, A., Rodríguez, R., Arias, C., Cabot, P., Centellas, F. (2008b). "Wastewaters by Electrochemical Advanced Oxidation Processes using a BDD anode and electrogenerated H_2O_2 with Fe(II) and UVA light as Catalysts". *Portugaliae Electrochimica Acta*, 26, pp. 15-46.
- Carneiro, P.A., Nogueira, R., Zanoni M. V. (2007). "Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue

- 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation". *Dyes and Pigments*, 74, pp. 127-132.
- De Laat, J. y Gallard, H. (1999). "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism y kinetic modeling". *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2726-2732.
- Domènech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. (2004). "Procesos avanzados de oxidación para la remoción de contaminantes". En: Blesa, M. A.; Sánchez, B., eds. "Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea". Madrid: CIEMAT.
- Eaton, A.; Clesceri, L.; Rice, E.; (2005). Greenberg, A. "Standar Methods for the Examination of Water and Wastewater". 20ª Edición (Centennial edition). Washington: American Public Health Association (APHA).
- Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S. Blanco, J. (1995). "Solar photo-Fenton treatment of model and real waste waters", University of Viena (Austria) and Plataforma solar de Almería (PSA), España. Publicación CIEMAT y PSA, pp. 25-30.
- Fenton, H.J.H., (1894), "Oxidation of tartaric acid in presence of iron", *J. Chem. Soc., Trans*, **65**, pp. 899–911.
- Fox, Marye Anne. (1986). "Charge injection into semiconductor particles. Importance in photocatalysis". *La Chimica e L' Industria*, 68 (10). Octubre, pp. 59-64.
- GilPavas, E.; Martín, F.; Doña, J.; Pérez, J. (2007). "Solar photocatalytic treatment of phenol in aqueous solutions". En: Book of abstracts [of the] 4th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA4).
- GilPavas Edison and Miguel Ángel Gómez-García. (2009) "Multifactorial optimization of the decolorisation parameters of wastewaters resulting from dyeing flowers". *Water Science & Technology–WST Vol 59 No 7* pp 1361–1369 © IWA Publishing doi:10.2166/wst.2009.114.
- GilPavas Edison and Miguel Ángel Gómez-García. (2009) "Treatment of automotive industry oily wastewater by electrocoagulation: statistical optimization of the operational parameter". *Water Science & Technology–WST Vol 60 No 10* pp 2581–2588 © IWA Publishing 2009 doi:10.2166/wst.2009.519.
- GilPavas Edison, Izabela Dobrosz-Gómez and Miguel Ángel Gómez-García. (2009). "The Box-Benken experimental design for the optimization of the electrocatalytic treatment of wastewaters with high concentration of phenol and organic matter". *Water Science & Technology– WST Vol 60 No 11* pp 2809–2817© IWA Publishing.
- Gogate, P.R. y Pandit, A.B. (2004). « A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Adv. Environ.*, **8**, pp. 501-551
- Jayson, G. G., Parsons, B. J. and Swallow, A. J. (1973). "Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution". *J. Chem. Soc.* **69**, pp. 1597-1607.
- Lagrega, M., Buckingham, P. And Evans, J. (1996) "Gestión de Residuos Tóxicos – tratamiento, eliminación y recuperación de suelos". Editorial Mc- Graw Hill / Interamericana de España, S.A., pp. 3-35, 224-227, 250, 259- 353, 588-630.

- Lawless, D., Serpone, N. and Meisel, D. (1991). "Role of OH Radicals and Trapped Holes in Photocatalysis. A Pulse Radiolysis Study". *J. Phys. Chem.*, **95**, pp. 5166-5170.
- LeChampion, L., Giannotti, C. y Ouazzani, J. (1999). "Photocatalytic degradation of 5-nitro-1,2,4-triazon-3-one NTO in aqueous suspension of TiO₂. Comparison with Fenton oxidation". *Chemosphere*, **38**, pp. 1561-1570.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M. (1993). "Photochemical Processes for Water Treatment". *Chem. Rev.*, **93**, pp. 671-698.
- Lipczynska-Kochany, E. (1992). "Degradation of nitrobenzene y nitrophenols by means of advanced oxidation processes in a homogeneous phase: Photolysis in the presence of hydrogen peroxide versus the Fenton reaction". *Chemosphere*, **24**, pp. 1369-1380.
- Lucas, M. y Peres J. (2006). "Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton y photo-Fenton oxidation". *Dyes y Pigments* **71**, pp. 236-244.
- Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Millow, B., Maldonado, M. (1999a). "Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: methamidophos". *Chemosphere*, **38**, 5, pp. 1145-1156.
- Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Millow, B., Maldonado, M. (1999b). "Pre-industrial experience in solar photocatalytic mineralization of real wastewater. application to pesticide containers recycling". *Water Sci. Technol.*, **40**, (4-5), pp. 123-130.
- Martínez de la Cuesta, P.; Rus Martínez, E.. (1991). "Seguridad en los laboratorios. Sustancias irritantes y corrosivas. Sustancias tóxicas". *Química e Industria*, **1**, pp. 36-40.
- Matthews, R. W. (1998). "Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes on TiO₂". *Journal Catalysis*, **111**, pp. 264-272.
- Menéndez, G.; Gonzalez, J. (1985). "Técnicas de tratamiento de residuos tóxicos y peligrosos". *Ingeniería Química*, Junio, pp. 105-112.
- Modirshahla, N., Behnajady, M.A. y Ghanbary F. (2007). "Decolorization y mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton y photo-Fenton processes". *Dyes y Pigments*, **73**, pp. 305-310.
- Montgomery, D. (2005). "Design and analysis of experiments". Fifth edition. Wiley and sons. ISBN: 0471316490.
- Muruganandham, M. y Swaminathan M. (2007). "Solar driven decolourisation of Reactive Yellow 14 by advanced oxidation processes in heterogeneous y homogeneous media", *Dyes y Pigments*, **72**, pp. 37-143
- Nesheiwat, F. K. y A. G. Swanson. (2000). "Clean contaminated sites using Fenton's Reagent" *Chemical Engineering Progress*, Vol. **96**, No. 4, pp. 61-66.
- Nuñez, L., García-Hortal, J.A., Torrades, F. (2007). Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, **75**, pp. 647-652.
- Pelizzetti, Ezzio. (1986). "Homogeneous and heterogeneous photocatalysis". *La Chimica e L' Industria*, **68** (10), pp. 51-52.
- Pelizzetti, E.; Maurino, V.; Minero, C.; Vincenti, M. (1994), "Disinfection by products in drinking water treatments.

- Mechanism of formation, analysis and research needs". *Scienza e Tecnologia*, 76, pp. 701-707.
- Pignatello, J., Oliveros, E. y MacKay, A. (2006). "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction y Related Chemistry", *Critical Reviews in Environmental Science y Technology*. **36**, pp. 1-84.
- Rieradevall, J.; Hidalgo M. (1994). "Programa de la mejora de la gestión interna y externa de los residuos de los centros universitarios". *Revista Residuos*, **21**, pp. 80-84.
- Safarzadeh-Amiri, Bolton, J., Cater, S. (1996). "The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes". *J. Adv. Oxid. Technol.*, 1 (1), pp. 18-25.
- Statgraphics plus for windows 5.1 (CD-ROM). (United States), (1999-2004). Statistical Graphics Corp., ID number 465004111.
- Tchobanoglous, G.; Theisen, H. y Vigil, S. (1994). "Gestión Integral de Residuos Sólidos". Editorial Mc-Graw Hill / Interamericana de España, S.A., pp. 3-11.
- Trapido, M. y Kallas, J. (2000) "Advanced oxidation processes for the degradation y detoxification of 4-nitrophenol". *Environ. Technol.*, **21**, pp. 799-808.
- Vásquez D. Andrea; Velásquez V. Juan; GilPavas E. "Evaluación de un foto-reactor de placas paralelas con recirculación". Proyecto de grado Universidad EAFIT, ingeniería de procesos, 2011.
- Walling, C., "Fenton's reagent revisited," *Accounts of Chemical Research*, Vol. 8, No. 5, pp. 125-131 (1977).
- Wang, Y., Hong, C. (1999). "Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions". *Wat. Res.* Vol. 33, No. 9, pp. 2031-2036.

TÍTULOS PUBLICADOS EN ESTA COLECCIÓN

Copia disponible: www.eafit.edu.co/investigacion

Cuaderno 1 – Marzo 2002

Sector bancario y coyuntura económica
el caso colombiano 1990 – 2000
Alberto Jaramillo, Adriana Ángel Jiménez,
Andrea Restrepo Ramírez, Ana Serrano Domínguez y
Juan Sebastián Maya Arango

Cuaderno 2 – Julio 2002

Cuerpos y controles, formas de regulación civil. Discursos
y prácticas en Medellín 1948 – 1952
Cruz Elena Espinal Pérez

Cuaderno 3 – Agosto 2002

Una introducción al uso de LAPACK
Carlos E. Mejía, Tomás Restrepo y Christian Trefftz

Cuaderno 4 – Septiembre 2002

Las marcas propias desde la perspectiva del fabricante
Belisario Cabrejos Doig

Cuaderno 5 – Septiembre 2002

Inferencia visual para los sistemas deductivos LBPco,
LBPc y LBPO
Manuel Sierra Aristizábal

Cuaderno 6 – Noviembre 2002

Lo colectivo en la constitución de 1991
Ana Victoria Vásquez Cárdenas,
Mario Alberto Montoya Brand

Cuaderno 7 – Febrero 2003

Análisis de varianza de los beneficios de
las empresas manufactureras en Colombia, 1995-2000
Alberto Jaramillo (Coordinador),
Juan Sebastián Maya Arango,
Hermilson Velásquez Ceballos,
Javier Santiago Ortiz,
Lina Marcela Cardona Sosa

Cuaderno 8 – Marzo 2003

Los dilemas del Rector: El caso de la Universidad EAFIT
Álvaro Pineda Botero

Cuaderno 9 – Abril 2003

Informe de Coyuntura: Abril de 2003
Grupo de Análisis de Coyuntura Económica

Cuaderno 10 – Mayo 2003

Grupos de investigación
Escuela de Administración
Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 11 – Junio 2003

Grupos de investigación Escuela de Ciencias y Humanidades,
Escuela de Derecho, Centro de Idiomas y Departamento de
Desarrollo Estudiantil
Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 12 – Junio 2003

Grupos de investigación – Escuela de Ingeniería
Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 13 – Julio 2003

Programa Jóvenes Investigadores – Colciencias:
El Área de Libre Comercio de las Américas y
las Negociaciones de Servicios
Grupo de Estudios en Economía y Empresa

Cuaderno 14 – Noviembre 2003

Bibliografía de la Novela Colombiana
Álvaro Pineda Botero, Sandra Isabel Pérez,
María del Carmen Rosero y María Graciela Calle

Cuaderno 15 – Febrero 2004

Publicaciones y Ponencias 2003
Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 16 – Marzo 2004

La Aplicación del Derecho en los Sistemas Jurídicos
Constitucionalizados
Gloria Patricia Lopera Mesa

Cuaderno 17 – Mayo 2004

Productos y Servicios Financieros a gran Escala para
la Microempresa: Hacia un Modelo Viable
Nicolás Ossa Betancur

Cuaderno 18 – Mayo 2004

Artículos resultado de los Proyectos de Grado realizados
por los Estudiantes de Ingeniería de Producción que se
graduaron en el 2003
Departamento de Ingeniería de Producción

Cuaderno 19 – Junio 2004

Artículos de los Proyectos de Grado realizados por
los Estudiantes de Ingeniería Mecánica que se graduaron
en el año 2003
Departamento de Ingeniería Mecánica

Cuaderno 20 – Junio 2004

Artículos resultado de los Proyectos de Grado realizados por
los Estudiantes de Ingeniería de Procesos que se graduaron
en el 2003
Departamento de Ingeniería de Procesos

Cuaderno 21 – Agosto 2004

Aspectos Geomorfológicos de la Avenida Torrencial del 31 de
enero de 1994 en la Cuenca del Río Fraile y sus fenómenos
Asociados
Juan Luis González, Omar Alberto Chávez,
Michel Hermelín

Cuaderno 22 – Agosto 2004

Diferencias y similitudes en las teorías del crecimiento
económico
Marleny Cardona Acevedo, Francisco Zuluaga Díaz,
Carlos Andrés Cano Gamboa, Carolina Gómez Alvis

Cuaderno 23 – Agosto 2004

Guidelines for oral Assessment
Grupo de investigación Centro de Idiomas

Cuaderno 24 – Octubre 2004

Reflexiones sobre la Investigación desde EAFIT
Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 25 – Septiembre 2004

Las Marcas Propias desde la Perspectiva del Consumidor
Final
Belisario Cabrejos Doig

Cuaderno 26 – Febrero 2005

Publicaciones y ponencias -2004-
Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 27 – Marzo 2005

El mercadeo en la industria de la confección –
15 años después -
Belisario Cabrejos Doig

Cuaderno 28 – Abril 2005

La sociología frente a los espejos del tiempo: modernidad,
postmodernidad y globalización
Miguel Ángel Beltrán, Marleny Cardona Acevedo

Cuaderno 29 – Abril 2005

“Oxidación fotocatalítica de cianuro”
Grupo de investigación Procesos Ambientales y
Biotecnológicos -GIPAB-

Cuaderno 30 – Mayo 2005

Evaluación a escala de planta piloto del proceso industrial
para la obtención de aceite esencial de cardamomo,
bajo la filosofía “cero emisiones”
Grupo de investigación Procesos Ambientales y
Biotecnológicos -GIPAB-

Cuaderno 31 – Junio 2005

La demanda por formación permanente y
consultoría universitaria
Enrique Barriga Manrique

Cuaderno 32 – Junio 2005

Artículos de los proyectos de grado realizados por los estudiantes de ingeniería mecánica que se graduaron en el año 2004

Escuela de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Mecánica

Cuaderno 33 – Julio 2005

Pulverización de colorantes naturales por secado por atomización

Grupo de investigación Desarrollo y

Diseño de Procesos -DDP-

Departamento de Ingeniería de Procesos

Cuaderno 34 – Julio 2005

“Fotodegradación de soluciones de clorofenol-cromo y tolueno-benceno utilizando como catalizador mezcla de dióxido de titanio (TiO₂),

bentonita y ceniza volante”

Grupo de investigación Procesos Ambientales y

Biotecnológicos -GIPAB-

Edison Gil Pavas

Cuaderno 35 – Septiembre 2005

Hacia un modelo de formación continuada de docentes de educación superior en el uso pedagógico de las tecnologías de información y comunicación

Claudia María Zea R., María del Rosario Atuesta V.,

Gustavo Adolfo Villegas L., Patricia Toro P.,

Beatriz Nicholls E., Natalia Foronda V.

Cuaderno 36 – Septiembre 2005

Elaboración de un instrumento para el estudio de los procesos de cambio asociados con la implantación del TPM en Colombia

Grupos de investigación:

Grupo de Estudios de la Gerencia en Colombia

Grupo de Estudios en Mantenimiento Industrial (GEMI)

Cuaderno 37 – Septiembre 2005

Productos y servicios financieros a gran escala para la microempresa colombiana

Nicolás Ossa Betancur

Grupo de investigación en Finanzas y Banca

Área Microfinanzas

Cuaderno 38 – Noviembre 2005

Proceso “acoplado” físico-químico y biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cianuro

Grupo de investigación Procesos Ambientales y

Biotecnológicos -GIPAB-

Cuaderno 39 – Febrero 2006

Lecture notes on numerical analysis

Manuel Julio García R.

Department of Mechanical Engineering

Cuaderno 40 – Febrero 2006

Métodos directos para la solución de sistemas de ecuaciones lineales simétricos, indefinidos, dispersos y de gran dimensión

Juan David Jaramillo Jaramillo, Antonio M. Vidal Maciá,

Francisco José Correa Zabala

Cuaderno 41- Marzo 2006

Publicaciones , ponencias, patentes y registros 2005

Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 42- Mayo 2006

A propósito de la discusión sobre el derecho penal “moderno” y la sociedad del riesgo

Diana Patricia Arias Holguín

Grupo de Estudios Penales (GEP)

Cuaderno 43- Junio 2006

Artículos de los proyectos de grado realizados por los estudiantes de ingeniería mecánica que se graduaron en el año 2005

Departamento de Ingeniería Mecánica

Escuela de Ingeniería

Cuaderno 44- Junio 2006

El “actuar en lugar de otro” en el código penal colombiano, ámbito de aplicación y problemas más relevantes de la fórmula del art. 29 inciso 3

Susana Escobar Vélez

Grupo de Estudios Penales (GEP)

Cuaderno 45- Septiembre 2006

Artículos de los proyectos de grado realizados por los estudiantes de ingeniería de diseño de producto que se graduaron en el año 2004 y en el 2005-1

Departamento de Ingeniería de Diseño de Producto Escuela de Ingeniería

Cuaderno 46- Octubre 2006

Comentarios a visión Colombia

II Centenario: 2019

Andrés Ramírez H., Mauricio Ramírez Gómez y

Marleny Cardona Acevedo

Profesores del Departamento de Economía

Antonio Barboza V., Gloria Patricia Lopera M.,

José David Posada B. y José A. Toro V.

Profesores del Departamento de Derecho

Carolina Ariza Z. – Estudiante de Derecho

Saúl Echavarría Yepes-

Departamento de Humanidades

Cuaderno 47- Octubre 2006

La delincuencia en la empresa: problemas de autoría y participación en delitos comunes

Grupo de Estudios Penales (GEP)

Maximiliano A. Aramburo C.

Cuaderno 48 – Octubre 2006

Guidelines for Teaching and

Assessing Writing

Grupo de investigación – Centro de Idiomas (Gici)

Ana Muñoz, Sandra Gaviria, Marcela Palacio

Cuaderno 49 – Noviembre 2006

Aplicación de los sistemas fotocatalíticos para la destrucción de compuestos orgánicos y otras sustancias en fuentes hídricas

Grupo de investigación Procesos Ambientales y

Bioteconológicos -GIPAB-

Edison Gil Pavas, Kevin Molina Tirado

Cuaderno 50 – Noviembre 2006

Propuestas metodológicas en

la construcción de campos problemáticos desde el ciclo de vida de las firmas y el crecimiento industrial de las Mipymes

Grupo de Estudios Sectoriales y Territoriales

Departamento de Economía

Escuela de Administración

Marleny Cardona Acevedo, Carlos Andrés Cano Gamboa

Cuaderno 51 – Enero 2007

Producto de telepresencia para la educación superior en el ámbito nacional

Departamento de Ingeniería de Sistemas

Departamento de Ciencias Básicas

Helmuth Treftz Gómez,, Pedro Vicente Esteban Duarte,

Andrés Quiroz Hernández, Faber Giraldo Velásquez

Edgar Villegas Iriarte

Cuaderno 52 – Febrero 2007

Patrones de compra y uso de vestuario masculino y femenino en la ciudad de Medellín

Departamento de Mercadeo

Belisario Cabrejos

Cuaderno 53 – Febrero 2007

El debate sobre la modernización del derecho penal

Materiales de investigación

Grupo de investigación

Grupo de Estudios Penales (GEP)

Juan Oberto Sotomayor Acosta,

Diana María Restrepo Rodríguez

Cuaderno 54 – Marzo 2007

Aspectos normativos de la inversión extranjera en Colombia: Una mirada a la luz de las teorías de las Relaciones Internacionales
Pilar Victoria Cerón Zapata y
Grupo de investigación en Inversión Extranjera:
Sabina Argáez, Lina Arbeláez y Luisa Victoria Euse

Cuaderno 55 – Abril 2007

Publicaciones, ponencias, patentes y registros 2006
Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 56 – Abril 2007

Capital humano: una mirada desde la educación y la experiencia laboral
Marleny Cardona Acevedo, Isabel Cristina Montes Gutiérrez,
Juan José Vásquez Maya,
María Natalia Villegas González, Tatiana Brito Mejía
Semillero de investigación en Economía de EAFIT –Siede–
Grupo de Estudios Sectoriales y Territoriales –Esys–

Cuaderno 57 – Mayo 2007

Estado del arte en el estudio de la negociación internacional
María Alejandra Calle
Departamento de Negocios Internacionales
Escuela de Administración

Cuaderno 58 – Julio 2007

Artículos de los proyectos de grado realizados por los estudiantes de ingeniería mecánica que se graduaron en el año 2006
Escuela de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Mecánica

Cuaderno 59- Octubre 2007

Desarrollo de nuevos productos (DNP)
Jorge E. Devia Pineda, Ph.D.
Grupo de investigación Desarrollo y Diseño de Procesos y Productos -DDP-
Departamento de Ingeniería de Procesos

Cuaderno 60- Marzo 2008

Artículos de proyectos de grado realizados por los estudiantes de ingeniería de diseño de producto que se graduaron desde el 2005-2 hasta el 2007-1
Grupo de investigación en Ingeniería de Diseño

Cuaderno 61- Marzo 2008

Memorias cátedra abierta teoría económica
Marleny Cardona Acevedo, Danny Múnera Barrera,
Alberto Jaramillo Jaramillo, Germán Darío Valencia Agudelo,
Sol Bibiana Mora Rendón

Cuaderno 62- Abril 2008

Publicaciones, ponencias, patentes y registros – 2007
Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 63- Junio 2008

Proyectos de investigación 2006
Escuela de Ingeniería

Cuaderno 64- Junio 2008

Proyectos de grado de Ingeniería de Sistemas 2006-2007
Ingeniería de Sistemas

Cuaderno 65- Junio 2008

Aplicación de la electroquímica en el tratamiento de aguas residuales
Grupo de investigación en procesos ambientales y biotecnológicos
Línea de investigación: Procesos avanzados de Oxidación

Cuaderno 66- Junio 2008

Comparative analyses of policies, legal basis and reality of SME financing in China and Colombia
Marleny Cardona A., Isabel Cristina Montes G.,
Carlos Andrés Cano G., Bei Gao
Grupo de Estudios Sectoriales y Territoriales –Esys–
Departamento de Economía

Cuaderno 67- Septiembre 2008

Artículos de los proyectos de grado realizados por los estudiantes de ingeniería mecánica que se graduaron en el 2007
Ingeniería Mecánica

Cuaderno 68- Septiembre 2008

El banco de las oportunidades de Medellín
Caso de investigación
Ernesto Barrera Duque
Grupo de investigación la Gerencia en Colombia

Cuaderno 69- Noviembre 2008

Las dimensiones del emprendimiento empresarial:
La experiencia de los programas Cultura E y Fondo Emprender en Medellín
Marleny Cardona A., Luz Dinora Vera A.,
Juliana Tabares Quiroz
Grupo de Estudios Sectoriales y Territoriales –EsyT–
Departamento de Economía

Cuaderno 70- Diciembre 2008

La inserción de la República Popular China en el noreste asiático desde los años 1970: ¿hacia un nuevo regionalismo?
Informe final proyecto de investigación
Adriana Roldán Pérez, Melissa Eusse Giraldo,
Luz Elena Hoyos Ramírez y
Carolina Duque Tobón

Cuaderno 71 – Marzo 2009

Proyectos de GRADO 2008 – Artículos
Escuela de Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Procesos

Cuaderno 72 – Abril 2009

Publicaciones, ponencias, patentes, registros y emprendimientos 2008
Dirección de Investigación y Docencia
Universidad EAFIT

Cuaderno 73 – Mayo 2009

El caso coca nasa.
Análisis Jurídico de la política del Estado Colombiano en materia de comercialización de alimentos y bebidas derivados de hoja de coca producidos por comunidades indígenas
Nicolás Ceballos Bedoya
Grupo de investigación “Justicia y Conflicto”
Escuela de Derecho

Cuaderno 74 – Junio 2009

Artículos de proyecto de grado realizados por los estudiantes de Ingeniería mecánica que se graduaron en el 2008
Ingeniería Mecánica

Cuaderno 75 – Agosto 2009

Innovación para el desarrollo de productos
Jorge E. Devia Pineda, Elizabeth Ocampo C.,
Astrid Eliana Jiménez R.,
María Angélica Jiménez F., Sandra Milena Orrego L.,
Ana Lucía Orozco G.
Grupo de Investigación Desarrollo y Diseño de Procesos y Productos -DDP-
Departamento de Ingeniería de Procesos

Cuaderno 76 – Agosto 2009

Artículos de proyecto de grado realizados por los estudiantes de Ingeniería de Sistemas semestres 2008-1, 2008-2 Y 2009-1
Departamento de Ingeniería de Sistemas

Cuaderno 77 – Agosto 2009

Estudio longitudinal de los procesos de implantación de tpm en una empresa del sector automotriz (sofasa), y la dinámica de cambio seguida
Gustavo Villegas López, Director del proyecto e Investigador principal EAFIT
Alfonso Vélez Rodríguez, Investigador principal EAFIT
Grupo de Estudios en Mantenimiento Industrial (Gemi)

Escuela de Ingenierías
Departamento de Ingeniería Mecánica
Grupo de Estudios de Gerencia en Colombia
Escuela de Administración
Departamento de Organización y Gerencia

Cuaderno 78 – Noviembre 2009

Sobre la internacionalización de la justicia penal o el derecho penal como instrumento de guerra
Daniel Ariza Zapata
Grupo de investigación Justicia y Conflicto
(Grupo de estudios de Derecho penal y filosofía del derecho)
Escuela de Derecho

Cuaderno 79 – Enero 2010

Industrialización de la riqueza vegetal: oportunidades sociales y económicas
Jorge E. Devia Pineda, Elizabeth Ocampo C.,
Luis Alejandro Betancur G., Juliana Hernández G.,
Juliana Zapata N., Juliana Botero R., Ana Lucía Carmona C.
Grupo de investigación Desarrollo y
Diseño de Procesos –DDP–
Departamento de Ingeniería de Procesos

Cuaderno 80 – Marzo 2010

Publicaciones , ponencias, patentes,
registros y emprendimientos 2009
Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 81 – Abril 2010

Análisis de la deserción estudiantil en los programas de pregrado de la Universidad EAFIT
Isabel Cristina Montes Gutiérrez,
Paula María Almonacid Hurtado, Sebastián Gómez Cardona,
Francisco Iván Zuluaga Díaz, Esteban Tamayo Zea
Grupo de Investigación Estudios en Economía y Empresa
Departamento de Economía
Escuela de Administración

Cuaderno 82 – Mayo 2010

Los avatares de una guerra innominada apuntes acerca de la caracterización y denominación del conflicto armado colombiano
Carolina Ariza Zapata
Nataly Montoya Restrepo
Grupo de Investigación Derecho y Poder
Escuela de Derecho

Cuaderno 83 – Agosto 2010

Artículos de proyecto de grado realizados por los estudiantes de Ingeniería Mecánica que se graduaron en el 2009
Ingeniería Mecánica

Cuaderno 84 – Noviembre 2010

Populismo punitivo en Colombia: Una aproximación a la política legislativa de las recientes reformas de los delitos sexuales
Natalia Torres Cadavid
Área de Derecho Penal
Escuela de Derecho

Cuaderno 85 – Enero 2011

Colección Bibliográfica

La democracia deliberativa a debate
Leonardo García Jaramillo (coordinador)
Lucas Arrimada, Roberto Gargarella, Cristina Lafont,
José Luis Martí, Oscar Mejía Quintana, Andrés Palacios Lleras,
María Luisa Rodríguez

Cuaderno 86 – Marzo 2011

Publicaciones, ponencias, patentes, registros y emprendimiento 2010
Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 87 – Abril 2011

Cuatro teoremas sobre la música tonal
Gustavo A. Yepes Londoño
Grupo de Investigación: Estudios Musicales
Línea: Gramamusicología
Escuela de Ciencias y Humanidades - Departamento de Música

Cuaderno 88 – Octubre 2011

Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de
residuos líquidos peligrosos procedentes de los laboratorios
de Ingeniería de Procesos

Investigador principal: Edison Gil Pavas

Asistentes de investigación: Víctor Rojas y Daniel Casas

Grupo de Investigación en Procesos Ambientales
y Biotecnológicos (GIPAB)

Línea: Procesos Avanzados de Oxidación

Escuela: Ingeniería

