

**OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN EN UN PROCESO
DE TRATAMIENTO DE AGUAS POR ELECTRO-OXIDACIÓN**

MÓNICA L. ANGULO BEDOYA

ALEJANDRA V. BETANCOURT LATORRE

CO-AUTOR: EDISON GILPAVAS

GRUPO DE INVESTIGACIÓN GIPAB

UNIVERSIDAD EAFIT

ESCUELA DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

MEDELLÍN

2008.

**OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN EN UN PROCESO
DE TRATAMIENTO DE AGUAS POR ELECTRO-OXIDACIÓN**

MÓNICA L. ANGULO BEDOYA

ALEJANDRA V. BETANCOURT LATORRE

**Trabajo de grado investigación presentado como requisito parcial para optar
al título de Ingenieras de Procesos**

CO-AUTOR: M. Sc. Edison GilPavas

GRUPO DE INVESTIGACIÓN GIPAB

LÍNEA PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

UNIVERSIDAD EAFIT

ESCUELA DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

MEDELLÍN

2008.

Nota de aceptación

Presidente del jurado

Jurado

Jurado

Medellín y 7 de Julio de 2008

AGRADECIMIENTOS

EDISON GILPAVAS, profesor del departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT Y director del grupo GIPAB, por su asesoría, co-autoría y dedicación para llevar a cabo este proyecto.

EDGAR ARBELÁEZ, coordinador de los laboratorios de Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT, por su colaboración y asesoría en el desarrollo de este proyecto.

DIEGO ACOSTA, profesor del departamento de ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT, por su gran colaboración en el proyecto.

JOHN JAIRO ESTRADA y SIGIFREDO CÁRDENAS, auxiliares de los laboratorios de Ingeniería de Procesos, por la colaboración prestada durante la realización del proyecto.

LUZ MARIA SIERRA, asistente de investigación, por toda su colaboración y apoyo durante la realización de este proyecto

A NUESTRAS FAMILIAS, por el acompañamiento que nos dieron durante todo este proceso de formación.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	2
ABSTRACT	4
INTRODUCCIÓN.....	6
1. OBJETIVOS	8
1.1 OBJETIVO GENERAL	8
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1 AGUAS CONTAMINADAS CON FENOL	9
2.2 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	10
2.2.1 Reacciones electroquímicas.....	12
2.2.2 ELECTRO-OXIDACIÓN	14
2.2.2.1 Oxidación anódica.....	15
2.2.2.2 Proceso electro – Fenton (EF).....	16
2.3 DISEÑO DE UNA CELDA DE ELECTROQUÍMICA	17
2.4 ASPECTOS TÉCNICOS DE OPERACIÓN DE LA ELECTRO-OXIDACIÓN ..	21
2.5 ELECTRO-OXIDACIÓN VS. TRATAMIENTO BIOLÓGICO	23
2.6 APLICACIONES DE LA ELECTROQUÍMICA.....	23
2.7 ALGUNOS ANTECEDENTES.....	24
2.7.1 Tratamientos electroquímicos.....	24
2.7.2 Degradación de fenol en aguas residuales.	29
3. DESCRIPCIÓN DEL EFLUENTE	34
4. METODOLOGÍA.....	36

4.1	MATERIALES Y EQUIPOS.....	37
4.1.1	Reactivos.....	37
4.1.2	Equipos	39
4.2	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	40
4.2.1	Determinación de fenol.....	40
4.2.2	Medición de la DQO (Demanda Química de Oxígeno).....	41
4.2.3	Medición del COT (Carbono Orgánico Total).....	42
4.2.4	Medición de la DBO ₅ (Demanda Biológica de Oxígeno).....	43
4.3	ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE LA CELDA PARA ELECTRO- OXIDACIÓN.....	45
4.4	ENSAYOS PRELIMINARES	46
4.4.1	Procedimiento experimental	46
4.4.1.1	Determinación de las variables de operación	47
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
5.1	DISEÑO DE EXPERIMENTOS	52
5.1.1	Análisis de los resultados del diseño de experimentos	52
5.1.1.1	Análisis de varianza.....	53
5.1.1.2	Diagrama de Pareto	55
5.1.1.3	Superficie de respuesta estimada.....	57
5.1.1.4	Efectos principales para la variable respuesta.....	58
5.1.1.4	Respuesta optimizada	59
5.1.1.5	Predicciones de la variación de los parámetros de operación.....	59
5.2	DEGRADACIÓN DE FENOL, DQO Y COT CON LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN.....	60
5.2.1	Cinética de degradación con las condiciones óptimas	60

5.2.1.1	Cinética de la degradación de fenol.....	61
5.2.1.2	Cinética de degradación de la Demanda Química de Oxígeno.....	63
5.2.1.3	Cinética del Carbono Orgánico Total (COT)	64
5.2.1.4	Análisis de biodegradabilidad de la muestra.....	65
5.3	MEJORAMIENTO DE LA ELECTRO-OXIDACIÓN CON LA AYUDA DE AGENTES OXIDANTES	66
5.3.1	Electro-oxidación con permanganato de potasio	67
5.3.1.1	Cinética de degradación de fenol con KMnO_4	67
5.3.1.2	Cinética de degradación de la DQO con KMnO_4	69
5.3.1.3	Cinética de degradación de la COT con KMnO_4	70
5.3.1.4	Análisis de biodegradabilidad con KMnO_4	71
5.3.2	Electro-oxidación con persulfato de sodio.....	71
5.3.2.2	Cinética de degradación de DQO con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	73
5.3.2.3	Cinética de degradación de COT con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	74
5.3.2.4	Análisis de biodegradabilidad con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	75
5.3.3	Electro-oxidación con reactivo Fenton	75
5.3.3.1	Cinética de degradación de fenol con reactivo Fenton	75
5.3.3.2	Cinética de degradación de DQO con reactivo Fenton	77
5.3.3.3	Cinética de degradación de COT con reactivo Fenton.....	78
5.3.3.4	Análisis de biodegradabilidad con reactivo Fenton:	80
5.4	MECANISMOS DE OXIDACIÓN DEL FENOL	80
5.4.1	Degradación del fenol con electro-oxidación	82
5.4.2	Degradación del fenol con electro-oxidación indirecta con reactivo Fenton (Electro-Fenton).....	83
5.4.3	Degradación del fenol con electro-oxidación indirecta con permanganato de potasio	85

5.4.4	Degradación del fenol con electro-oxidación indirecta con persulfato de sodio	87
6.	ANÁLISIS ECONÓMICO PRELIMINAR.....	90
5.5	COSTOS DE OPERACIÓN.....	91
5.5.1	Costos directos de de operación.....	92
5.5.1.1	Costo de material	92
5.5.1.2	Costos de reactivos	93
5.5.1.3	Costo de mano de obra	94
5.5.2	Costos indirectos de operación	95
5.5.2.1	Costo de electricidad	95
5.6	COSTOS DE CAPITAL	96
5.6.1	Depreciación de los equipos.....	96
5.7	COSTO TOTAL.....	97
5.8	INGRESOS.....	97
5.9	RESULTADOS ANÁLISIS FINANCIERO	99
6	CONCLUSIONES.....	101
7	RECOMENDACIONES.....	103
	BIBLIOGRAFÍA.....	104

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Fuentes de desechos fenólicos.....	10
Tabla 2. Comparación oxidación-reducción	12
Tabla 3. Aspectos técnicos	22
Tabla 4. Comparación general.....	23
Tabla 5. Antecedentes tratamientos electroquímicos en aguas residuales.	24
Tabla 6. Antecedentes de degradación de fenol en aguas residuales.....	29
Tabla 7. Caracterización del efluente.....	34
Tabla 8. Variables del diseño experimental.....	52
Tabla 9. Resultados diseño de experimentos	53
Tabla 10. Tabla ANOVA	54
Tabla 11. Respuesta optimizada.....	59
Tabla 12. Predicciones para el aumento del %DF	60
Tabla 13. Variación de la concentración de fenol en el tiempo.....	61
Tabla 14. Variación de la DQO en el tiempo	63
Tabla 15. Variación de la concentración de COT en el tiempo	64
Tabla 16. Datos de biodegradabilidad de la muestra	66
Tabla 17. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con KMnO_4	67
Tabla 18. Variación de la concentración de DQO en el tiempo con KMnO_4	69
Tabla 19. Variación de la concentración de COT en el tiempo con KMnO_4	70
Tabla 20. Datos de biodegradabilidad de la muestra con KMnO_4	71
Tabla 21. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	72
Tabla 22. Variación de la concentración de DQO con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	73
Tabla 23. Variación de la concentración de COT con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	74

Tabla 24. Datos de biodegradabilidad de la muestra con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	75
Tabla 25. Variación de la concentración de fenol con reactivo Fenton	75
Tabla 26. Variación de la concentración de DQO con reactivo Fenton	78
Tabla 27. Variación de la concentración del COT con reactivo Fenton	79
Tabla 28. Datos de biodegradabilidad de la muestra con reactivo Fenton	80
Tabla 29. Datos del escalamiento de las variables y el equipo	90
Tabla 30. Datos para el cálculo de los costos de operación.....	92
Tabla 31. Datos para el cálculo de los costos de material.....	92
Tabla 32. Costo del consumo de los electrodos.....	93
Tabla 33. Costo de los reactivos.....	94
Tabla 34. Costo de los equipos.....	96
Tabla 35. Depreciación de los equipos	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de una celda de electroquímica.....	17
Figura 2. Conexión monopolar en paralelo	19
Figura 3. Conexión monopolar en serie	19
Figura 4. Conexión bipolar en serie	20
Figura 5. Equipo HPLC.....	41
Figura 6. Termo-reactor	42
Figura 7. Fotómetro equipo para medición de DQO y COT	42
Figura 8. Cámara de incubación	44
Figura 9. Equipo de electrocoagulación	45
Figura 10. Esquema del reactor.....	50
Figura 11. Diagrama de Pareto estandarizado para % Degradación de fenol	55
Figura 12. Efecto de las interacciones para el porcentaje de degradación de fenol	56
Figura 14. Efectos principales para la degradación de fenol	58
Figura 15. Cinética de la degradación de fenol	61
Figura 16. Cinética de la degradación de la DQO	63
Figura 17. Cinética de la degradación del COT.....	65
Figura 18. Cinética degradación de fenol con KMnO_4	68
Figura 19. Cinética degradación de DQO con KMnO_4	69
Figura 20. Cinética degradación del COT con KMnO_4	70
Figura 21. Cinética degradación de fenol con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	72
Figura 22. Cinética degradación de DQO con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	73
Figura 23. Cinética degradación del COT con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	74
Figura 24. Cinética degradación de fenol con reactivo Fenton.....	76

Figura 25. Cinética degradación de DQO con reactivo Fenton	78
Figura 26. Cinética degradación del COT con reactivo Fenton	79
Figura 26. Mecanismo de oxidación del fenol	81
Figura 28. Mecanismo de oxidación del fenol con electro-oxidación	82
Figura 29. Mecanismo de oxidación del fenol con electro-oxidación indirecta con reactivo Fenton	84
Figura 30. Mecanismo de oxidación del fenol con electro-oxidación indirecta con permanganato de potasio	86
Figura 31. Mecanismo de oxidación del fenol con electro-oxidación indirecta con persulfato de sodio	88

LISTA DE ANEXOS

ANEXO I. Diagrama del proceso

ANEXO II. Estructura del costo de operación

RESUMEN

En este estudio se evaluó la electro-oxidación como tratamiento para aguas residuales provenientes del proceso de producción de resinas fenólicas. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tipo batch a escala laboratorio con una configuración monopolar con electrodos de grafito y titanio. Se realizaron ensayos preliminares con un volumen de muestra de 200 ml, un área sumergida de 25.13 cm² para el electrodo de grafito (ánodo) y 40 cm² para el electrodo de titanio (cátodo) y un tiempo de residencia de 240 minutos, 15 voltios y una agitación de 200 rpm.

Mediante un diseño de experimentos de superficie de respuesta se evaluó la concentración inicial de la muestra, la conductividad y el pH. Las condiciones óptimas obtenidas a partir del análisis estadístico fueron una concentración inicial de fenol de 986 ppm, pH 9.3 y conductividad de 6 mS/cm. Con las condiciones óptimas obtenidas por el software estadístico se realizó la cinética para la degradación de fenol, DQO y COT, además de la DBO₅, todo esto para antes y después del tratamiento de electro-oxidación. Se trató un volumen de 200 ml de solución durante un tiempo de reacción de 240 minutos. Bajo estas condiciones se obtuvo una degradación de fenol 88.1%, degradación de DQO del 51.52%, degradación de COT del 37.93% y se alcanzó una relación DBO₅/DQO de 0.328 con respecto a la inicial que fue de 0.29; por el proceso de electro-oxidación directa.

Con el objetivo de mejorar el proceso de degradación se realizaron diferentes estudios cinéticos de electro-oxidación indirecta con la adición de tres agentes oxidantes (Reactivo fenton, permanganato de potasio y persulfato de sodio), los cuales mejoraron la eficiencia de la reacción aumentando de manera significativa el porcentaje de degradación de fenol. Con estos oxidantes se obtuvieron los siguientes resultados de degradación: para el proceso de electro- fenton 99.95% de fenol, 88% de la DQO y 79.31% del COT y una relación de biodegradabilidad

(DBO₅/DQO) de 0.943. Para el proceso de electro-oxidación con permanganato de potasio 99.63% de fenol, 58.79% de la DQO y 58.62% del COT y una relación de biodegradabilidad (DBO₅/DQO) de 0.421. Para el proceso de electro-oxidación con persulfato de sodio 98.02% de fenol, 63.64% de la DQO y 65.52% del COT y una relación de biodegradabilidad (DBO₅/DQO) de 0.623.

Se identificaron los compuestos intermedios que se generan en el proceso de degradación de fenol por medio de la técnica instrumental de HPLC. En esta degradación se formaron compuestos como los ácidos oxálico, acrílico, fumárico, y acético, catecol e hidroquinona. El compuesto al que se degradó la mayor cantidad de fenol fue el ácido oxálico.

Palabras Claves: Electro-oxidación, electro-oxidación indirecta, fenol, grafito, titanio, compuestos fenólicos, agentes oxidantes.

ABSTRACT

This study evaluated the electro-oxidation of phenolic resins production wastewater treatment. The experiments were carried out in a laboratory scale batch reactor with a monopolar configuration was built with graphite (anode) and titanium (cathode) electrodes. Preliminary tests were carried out with a sample volume of 200 ml, a submerged area of 25.13 cm² for the graphite electrode and 40 cm² for the titanium electrode and 240 minutes as a residence time, voltage of 15 V and an agitation value of 200 rpm.

In the design of experiments, using the surface response analysis; initial concentration of the sample was evaluated, as well the conductivity and the pH. The optimal conditions obtained after the statistical analysis were a initial concentration of 986 ppm, a conductivity of 6 mS/cm and a pH of 9.3 the kinetics was also carried out to achieve the degradation of phenol and to induce the degradation of COD, TOC and BOD₅ before and after the treatment. A volume of 200 ml was treated during a 240 minutes period of reaction. Under this conditions these were the results obtained a phenol degradation of 88.1%, COQ degradation of 51.52%, a TOC degradation of 37.93%, and a biodegradability increase of 13.1% in the water.

With the aim of improving the degradation process several studies of kinetic with indirect electro-oxidation with the addition of three oxidizing agents were conducted (Reagent Fenton, potassium permanganate and sodium persulphate) to determine their effect on the process, resulting in that improved greatly measure the efficiency of the reaction, significantly increasing the percentage of degradation of phenol. With them were obtained the following results: for the electro-Fenton process 99.95% of phenol, 88% of COD and 79.31% of TOC and a biodegradability ratio (BOD₅/COD) of 0.943. For the electro-oxidation with potassium permanganate 99.63% of phenol, 58.79% of COD and 58.62% of TOC and a biodegradability ratio

(BOD₅/COD) of 0.421. For the electro-oxidation process with sodium persulphate 98.02% of phenol, 63.64% of COD and 65.52% of TOC and a biodegradability ratio of (BOD₅/COD) of 0.623.

Some compounds that are known to be present in the degradation process of phenol were identified by the HPLC technique. The following compounds were found in this degradation process, oxalic acid, acrylic acid, fumaric acid and acetic acid, cathecol and hidroquinone. The simplest compound that was achieved was the oxalic acid.

Key words: Electro-oxidation, indirect electro-oxidation, phenol, graphite, titanium, phenolic wastewaters, oxidizing agents.

INTRODUCCIÓN

La calidad y cantidad del agua disponible están siendo afectadas por el aumento de la contaminación por parte de fuentes puntuales y no puntuales tales como las industrias y la agricultura respectivamente, y el constante incremento poblacional. Los países tercer mundistas generalmente no cuentan ni con la infraestructura ni con el capital para enfrentar el problema en que se ha convertido el vertimiento y tratamiento de estas aguas (Mollah *et al*, 2004).

Una gran parte de los vertidos residuales que genera la Industria Química, y otras industrias relacionadas con ella, están en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos, contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable, pero es lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos, refractarios (a la degradación química) y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible. Este es el caso de los compuestos fenólicos, que se emplean en una gran variedad de industrias, como es la producción de resinas, nylon, plastificantes, antioxidantes, aditivos del aceite, drogas, pesticidas, colorantes, explosivos, desinfectantes, biocidas, etc. Estas corrientes son especialmente dañinas, debido a que repercuten sobre la flora de las plantas tradicionales de tratamiento biológico de las aguas, afectando su funcionamiento. Además, si el agua residual que contiene fenoles es tratada mediante la adición de cloro, aumenta su potencial tóxico, ya que se forman clorofenoles, cuyos niveles permitidos son mucho menores a los del fenol. Cuando el tratamiento biológico es inviable, se desarrollan una serie de métodos alternativos, usualmente denominados avanzados, para la eliminación de compuestos orgánicos especialmente tóxicos (García-Ochoa y Santos, 2001). Los principales problemas de los residuos peligrosos son sus características de impacto y la incapacidad del medio ambiente para asimilarlos.

Debido a que es importante la eliminación de estos contaminantes de los efluentes, los métodos utilizados para este proceso no deben formar productos secundarios tóxicos, ni ser costosos, deben ser fáciles de manipular y además no provocar alteraciones ecológicas. El tratamiento de un residuo tiene como propósito convertir un desecho peligroso en no peligroso, por tal motivo, el tratamiento de fenoles por oxidación avanzada puede ser una alternativa posible a los procesos biológicos convencionales (Hernández, 1992).

Se necesitan sistemas innovadores, económicos y con métodos efectivos para la purificación del agua, ya sea para el consumo humano o para poder limpiar las aguas residuales de los efluentes industriales antes de ser descargadas a un sistema de abastecimiento. Las técnicas electroquímicas como Electroflotación, electrodecantación, electrocoagulación, remediación electrocinética (para suelo contaminado), electro-oxidación entre otras, ofrecen la posibilidad de ser distribuidas fácilmente, y requieren una mínima cantidad y número de productos químicos (Mollah *et al*, 2004).

Este proyecto pretende plantear un sistema de electro-oxidación para el tratamiento de estos vertimientos y de esta manera no solo ayudar al cuidado del medio ambiente sino también lograr alcanzar los estándares colombianos para vertimientos.

La electro-oxidación es uno de los métodos electroquímicos de oxidación avanzada utilizado para el tratamiento de contaminantes orgánicos en donde, por medio de la oxidación aniónica, se generan radicales hidroxilo, los cuales son altamente oxidantes y a su vez estos reaccionan con los compuesto orgánicos, los cuales son reducidos u oxidados en compuestos menos complejos como CO₂, H₂O e iones inorgánicos (Oturán y Brillas, 2007).

El sistema planteado en este proyecto, consiste en aplicar la tecnología de electro-oxidación en la cual se busca disminuir la concentración de fenol, los niveles de COT, DQO y DBO₅, y aumentar la biodegradabilidad de las aguas residuales.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Optimizar el proceso de degradación de aguas residuales industriales contaminadas con fenol, mediante tratamiento electroquímico, con ayuda de un análisis estadístico, con el fin de disminuir el impacto ambiental negativo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.2.1 Realizar una caracterización de las aguas provenientes del proceso de producción de resinas fenólicas para conocer la concentración inicial de fenol, demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO_5), conductividad y pH.

1.2.2 Construir un reactor electroquímico a escala de laboratorio con electrodos de titanio y grafito que permita evaluar el proceso de electro-oxidación de las aguas residuales analizadas.

1.2.3 Evaluar mediante un diseño de experimentos las variables, pH, conductividad y concentración inicial de fenol, para establecer las condiciones óptimas en que se debe operar y conservarlas constantes durante la realización del estudio cinético.

1.2.4 Evaluar la cinética de reacción del proceso de degradación, degradación de fenol, DQO y COT con las condiciones óptimas establecidas mediante el análisis estadístico.

1.2.5 Efectuar un análisis económico preliminar, para determinar el costo – beneficio del proceso empleado como una opción para el tratamiento de este tipo de aguas residuales.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 AGUAS CONTAMINADAS CON FENOL

El fenol y sus derivados son considerados como un grupo de contaminantes orgánicos peligrosos y de difícil eliminación cuando están presentes en altas concentraciones. Estas sustancias, incluyendo el fenol, cresol y otros compuestos fenólicos sustitutos son la materia prima para una de las más antiguas industrias, la de producción de resinas sintéticas (resinas fenol-formaldehído). Usualmente la resina fenol-formaldehído es preparada con 40% v/v de formaldehído. Cuando es usado formaldehído sólido, solo son removidos 160 L de agua de condensación de la mezcla final. Estos residuos fenólicos contienen entre 600-2000 mg/L de fenol y entre 500-1300 mg/L de formaldehído (Araña *et al*, 2001).

El fenol es contaminante común de las descargas industriales de producción de resinas poliméricas, refinerías de aceite y plantas de coque, también se usa como disolvente para aceites lubricantes refinados, ácido salicílico, pentaclorofenol (herbicidas), pinturas germicidas, productos farmacéuticos, reactivos de laboratorio, biocidas, desinfectante en general. (Hernández, 1992). El fenol es letal para los peces en bajas concentraciones (5-25 mg/L) y le da un gusto desagradable a las aguas potables cuando esta cerca de 0.5 mg/L. el fenol esta listado como uno de los contaminantes con alta prioridad por la EPA (US. Enviromental Protection Agency). La Unión Europea (EU) también considera algunos fenoles como contaminantes prioritarios y la directiva regulatoria 80/778/EC dispone que la cantidad mínima de fenol aceptada en el agua potable es <0.0005 mg/L (Jiang *et al*, 2003).

Los vertidos de las aguas fenólicas se tratan por lagunas, extracción de fenol e incineración térmica, y además son vertidas a las plantas municipales de tratamiento de aguas. Normalmente, una estación de extracción de fenol de una

sola fase eliminará alrededor de 96% de los fenoles y el 100% del formaldehído. Un informe relativo al carácter de los residuos de tales plantas da los siguientes datos: fenol (1.600 ppm), DBO (11.500 ppm), demanda de cloro (68 ppm), sólidos totales (500 ppm), sólidos volátiles (250 ppm), sólidos totales en suspensión (40 ppm), sólidos volátiles en suspensión (20 ppm), pH (6.4) (Nemerow y Dasgupta, 1998).

En la tabla 1 se presentan diferentes fuentes de desechos fenólicos de las diversas industrias que utilizan esta sustancia como materia prima para sus procesos de producción.

Tabla 1. Fuentes de desechos fenólicos (Araña et al, 2001).

Nº	QUÍMICOS	PROCESO	DESCRIPCIÓN DEL DESECHO	CANTIDAD
1	Fenoles y formaldehído	Resinas fenol-formaldehído	Agua de condensación que contiene menos de 2000 mg/L de fenoles y formaldehído.	500 L/ton de resina fenólica.
2	Fenoles	Tanques de almacenamiento, embarcaciones, camiones, tuberías.	Agua clarificada que contiene menos de 15000 mg/L	0.1% w/w de la producción total diluida es 60 volúmenes de agua.
3	Fenoles	Producción de fenoles	Derrames, agua de limpieza	

2.2 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

La electroquímica, es una rama de la química que trata acerca de la relación entre las corrientes eléctricas y las reacciones químicas, y de la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa. En un sentido más amplio, la electroquímica es el estudio de las reacciones químicas que producen efectos

eléctricos y de los fenómenos químicos causados por la acción de las corrientes o voltajes (Zumdahl y Zumdahl, 2000; Masterton *et al*, 1989; Rajeshwar e Ibañez, 1997).

La búsqueda de nuevos tratamientos para combatir la contaminación ambiental, ha llevado a los científicos a considerar la utilización de los métodos electroquímicos para transformar y remover los contaminantes de efluentes. Los procesos electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales involucran el uso de una celda electrolítica y un par de electrodos metálicos a través de los cuales se hace circular una corriente eléctrica (Hurley y Masterton, 1997); pueden ocurrir ya sea por una transferencia directa del electrón de la reacción a la reducción o de la oxidación del compuesto orgánico indeseado, o por la reacción química del contaminante con la especie electrogeneradas, las cuales permanecen en la superficie del electrodo. Casi todos los métodos electroquímicos están basados en la electrolisis indirecta en la cual el contaminante en cuestión es removido de la solución por las especies activas producidas reversible o irreversiblemente en el electrodo (Tarr, 2003). Sistemas electroquímicos pequeños son viables y en vez de usar reactivos químicos y microorganismos, el sistema emplea electrones para realizar el tratamiento. Estos métodos utilizan una instrumentación robusta y compacta, fácil de conseguir que ofrecen la posibilidad de una fácil distribución y potencialmente pueden reemplazar procesos sofisticados, ya que requieren contenedores de poca capacidad. Entre las ventajas de los métodos electroquímicos se encuentran los beneficios ambientales, de compatibilidad, versatilidad, eficiencia de energía, seguridad, selectividad, facilidad de automatización del proceso y bajos costos (Mollah *et al*, 2004). De todas las técnicas electroquímicas conocidas se tiene mayor interés en emplear la electrocoagulación como método de tratamiento de aguas residuales que contengan metales pesados, residuos de grasa, tintes textiles, partículas suspendidas, suspensiones acuosas de partículas ultra finas, nitratos, fenoles,

arsénico y contaminantes orgánicos, y se emplea para potabilizar agua (Mollah *et al*, 2004).

2.2.1 Reacciones electroquímicas: En la electroquímica intervienen reacciones de oxido-reducción, también llamadas reacciones redox. Estas reacciones están basadas en el intercambio de electrones entre dos especies químicas y dicha reacciones ocurren generalmente en celdas electrolíticas, en donde se usa la energía eléctrica para producir un cambio químico en la solución de un electrolito. En toda reacción de redox una sustancia se oxida y una sustancia se reduce; en donde el agente oxidante adquiere electrones por lo tanto este es el que se reduce y el agente reductor cede sus electrones y se oxida, como se puede apreciar en la tabla 2 (Zumdahl y Zumdahl, 2000; Masterton *et al*, 1989; Rajeshwar e Ibañez, 1997)).

Tabla 2. Comparación oxidación-reducción (Zumdahl y Zumdahl, 2000).

OXIDADO	REDUCIDO
Pierde electrones	Gana electrones
Estado de oxidación Aumenta	Estado de oxidación Disminuye
Agente reductor	Agente oxidante

Algunos compuestos orgánicos al ser disueltos en agua se disocian en componentes cargados positiva o negativamente, lo cual tiene la propiedad de conducir la energía eléctrica, esta solución es conocida como electrolítica (Hurley y Masterton, 1997); allí ocurre la electrolisis, y este proceso consiste en forzar una corriente a través de una celda por medio de un par de electrodos para producir un cambio químico en el cual el potencial de la celda es negativo; esto quiere decir que el trabajo eléctrico genera una reacción no espontanea (Brown *et al* , 1998).

En el electrodo del cátodo tiene lugar una reducción de un ion, o de una molécula, al aceptar electrones. En el ánodo se producen electrones debido a la oxidación de un ion o una molécula. La reacción global de la célula es la suma de las dos semireacciones de los electrodos. Mientras se produce esta reacción, hay un flujo estacionario de iones hacia los dos electrodos. Los iones positivos (cationes) se dirigen hacia el cátodo; los iones negativos (aniones) van hacia el ánodo (Masterton *et al*, 1989; Brown *et al*, 1998; Goodridge y Scott, 1995).

La ecuación general para la reacción que ocurre en los electrodos es la siguiente (Bagotsky, 2006):



En donde:

Ox, forma oxidada del principal componente de la reacción.

Red, forma reducida del principal componente de la reacción.

ne^{-} , número de electrones transferidos por mol.

Para que las reacciones electroquímicas se lleven a cabo inevitablemente ocurrirá la polarización de los electrodos, la cual es definida como la desviación del potencial aplicado respecto al potencial de equilibrio por el paso de corriente. Este cambio de potencial es conocido como sobre potencial, el cual puede ser controlado aumentando la conductividad de la solución, el área efectiva de los electrodos o la distancia entre ellos; por lo tanto, en las reacciones electroquímicas se da básicamente, un intercambio entre los electrones de los electrodos y los iones o moléculas de la solución, mediante la aplicación de una diferencia de potencial, que genera una corriente donde los electrones fluyen desde el punto más negativo hasta el más positivo. Este tipo de reacciones se clasifican según el lugar donde ocurran, ya sea en el seno de la solución, que son

las llamadas homogéneas o en la superficie del electrodo, llamadas heterogéneas (Hurley y Masterton, 1997).

Los dos procesos más importantes que rigen el comportamiento de este tipo de reacciones son:

Transporte de masa: es el movimiento de masa desde la solución a la superficie del electrodo, debido a diferencias en el potencial eléctrico (migración), químico (difusión) y por el movimiento global del líquido.

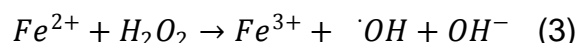
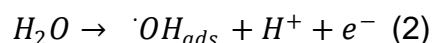
Transferencia de electrones: existe una contribución de cada densidad de corriente parcial (anódica y catódica) a la densidad de corriente total, esta corriente de intercambio junto al sobre potencial afecta la velocidad de la reacción, pues a mayor corriente circulando mayor será la velocidad de reacción. (Rajeshwar e Ibañez, 1997; Goodridge y Scott, 1995).

2.2.2 ELECTRO-OXIDACIÓN

Los procesos convencionales para el tratamiento de aguas son ineficientes para destruir contaminantes tóxicos de bajo peso molecular y orgánicos biorecalcitrantes. En los últimos 30 años una gran variedad de métodos químicos, fotoquímicos y electroquímicos han sido desarrollados para solucionar este problema exitosamente. Estos procedimientos llamados procesos de oxidación avanzada (AOPs) están basados en el uso de un fuerte agente oxidante tal como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el cual es generado *in situ* en el medio de la reacción. (Oturán y Brillas, 2007). Estos son aplicados cuando las técnicas convencionales de oxidación se vuelven insuficientes por razones cinéticas o porque los contaminantes son refractarios a la oxidación química en medio acuoso o son parcialmente oxidados dando productos en la reacción incluso con mayor toxicidad que el contaminante inicial. En contraste los radicales hidroxilo generados en AOPs son capaces de destruir sin ser selectivo la mayoría de contaminantes orgánicos y organometálicos hasta su completa mineralización, que es, su

conversión a CO₂, agua e iones inorgánicos. Estos radicales reaccionan rápidamente con compuestos orgánicos principalmente, ya sea por abstracción del átomo de hidrogeno (deshidrogenación) o por adición a un enlace no saturado (hidroxilación). (Oturán - Brillas, 2007). La AOP mas popular es la oxidación anódica (AO), la cual consiste en la destrucción de compuestos orgánicos en una celda electrolítica bajo la acción del radical hidroxilo formado como intermediario de la oxidación del agua a O₂ en la superficie del ánodo. (Brillas *et al*, 2008; Oturan y Brillas, 2007)

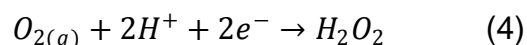
El método electroquímico de la electro –oxidación, es una técnica efectiva y limpia para la producción directa (AO) o generación indirecta vía reactivo Fenton (electro-Fenton) de radicales hidroxilo. En la oxidación anódica estos radicales son formados de la oxidación del agua (reacción 2) en el ánodo tal como un electrodo de Pt ó PbO₂. El método de electro Fenton corresponde al acoplamiento entre el reactivo Fenton y la electroquímica en el cual el H₂O₂ electro generado en el cátodo reacciona con el hierro presente en el medio promoviendo la formación de radicales hidroxilo de la reacción (3) Fenton (Brillas *et al*, 2008):



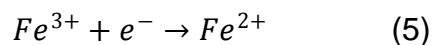
2.2.2.1 Oxidación anódica: La clásica oxidación anódica es el método electroquímico más común para el tratamiento de contaminantes orgánicos. Esta técnica utiliza un ánodo de sobrepotencial – O₂ tal como Pt o PbO₂ a favor de la generación de ·OH adsorbido en su superficie, de la oxidación del agua de la reacción (2). El radical hidroxilo es un poderoso agente oxidante no- selectivo, que reacciona rápidamente con los compuesto orgánicos vía hidroxilación con la adición de un grupo hidroxilo a un enlace no saturado ó vía deshidrogenación con la pérdida de un átomo de hidrogeno siguiendo un mecanismo radical hasta su total mineralización. Por ejemplo, la transformación de los contaminantes iniciales a dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos. (Oturán y Brillas, 2007)

2.2.2.2 Proceso electro – Fenton (EF): Se ha demostrado que una variedad de materia orgánica refractaria puede ser efectivamente degradada por la reacción Fenton sin producir ninguna sustancia tóxica en el ambiente acuoso (Liu *et al*, 2007).

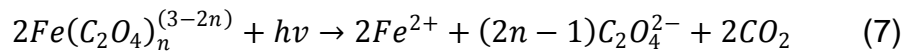
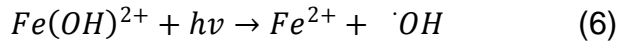
El método EF es una técnica de electro-oxidación indirecta con un poder de oxidación más alto que la oxidación anódica para remediación de agua. Es un proceso electroquímico de oxidación avanzada, basado en el continuo suministro de peróxido de hidrógeno formado de la reducción de dos electrones del gas oxígeno a una solución acuosa ácida contaminada (reacción (4)).



Una pequeña cantidad de iones de Fe^{2+} o Fe^{3+} es luego adicionada a la solución para incrementar fuertemente el poder de oxidación del H_2O_2 electro generado. Una ventaja del proceso EF es el comportamiento catalítico del sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} : Fe^{2+} es oxidado por el H_2O_2 de la reacción (3) Fenton dando lugar al radical hidroxilo y Fe^{3+} , mientras que el Fe^{3+} así obtenido o inicialmente adicionado a la solución es continuamente reducido a Fe^{2+} de la reacción (5) (catálisis electroquímica) (Oturán y Brillas, 2007):



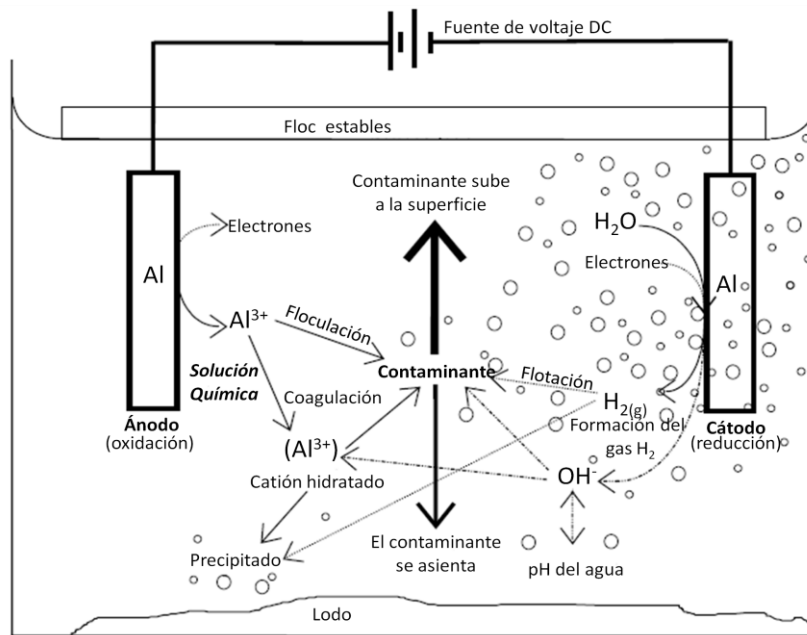
Otro proceso electroquímico de oxidación avanzada es el proceso foto – electro Fenton (PEF), en el cual la solución tratada bajo condiciones de electro Fenton es simultáneamente irradiada con luz UVA, la acción de esta irradiación es compleja y puede ser debida a : (i) la producción de grandes cantidades de $\cdot OH$ de la foto reducción de $Fe(OH)^{2+}$, las especies Fe^{3+} predominantes en medio ácido, por la reacción (6) y (ii) la fotólisis del complejo de Fe(III) con ácidos carboxílicos generados, como el ejemplo de la reacción (7) para el ácido oxálico. (Oturán y Brillas, 2007).



Bajo estas condiciones es factible usar la luz solar como una fuente de energía sin costo de rayos UVA usando el método foto - electro Fenton solar. (Brillas *et al*, 2008)

En la figura 1, se puede apreciar como es la interacción de las reacciones que ocurren en una celda electroquímica y cuáles son sus resultados debido a ellas.

Figura 1. Esquema de una celda de electroquímica. (Mollah *et al*, 2004)



2.3 DISEÑO DE UNA CELDA DE ELECTROQUÍMICA

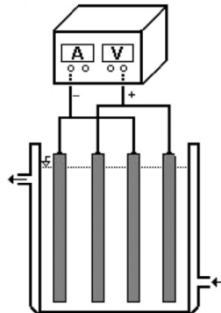
En su forma más simple, un reactor de electroquímico está compuesto por una celda electrolítica con un ánodo y un cátodo conectados a una fuente de potencia externa, allí el ánodo será electroquímicamente corroído debido a la oxidación, mientras que el cátodo será sujeto a la pasivación (Mollah *et al*, 2001).

Al diseñar una celda de electroquímica lo más importante es alcanzar la máxima eficiencia; para lograr dicho objetivo a continuación se muestran algunos factores para tener en cuenta (Kobya *et al*, 2007; Mollah *et al*, 2004; Mollah *et al*, 2001; Sierra y White, 2007; Goodridge y Scott, 1995):

- Operación de reactor deseada: sistema batch o sistema continuo.
- Las burbujas generadas electrolíticamente.
- Forma de separación de los agregados del contaminante.
- La conductividad de la solución del electrolito
- La distancia entre los electrodos
- La geometría de los electrodos
- Selección del electrodo de sacrificio.
- Material de los electrodos
- Escalado del reactor mediante los parámetros área-volumen y número de Reynolds.
- Densidad de corriente de acuerdo al contaminante que se quiere remover.
- Voltaje aplicado, el cual es directamente proporcional al costo energético pero puede ser modificado dependiendo de otras variables como la conductividad, distancia entre los electrodos etc.
- Tipo de conexión eléctrica: determinan un mayor o menor gasto de energía.

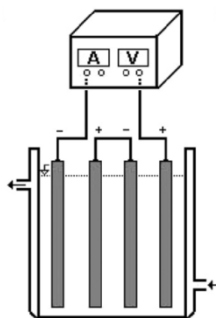
Conexión monopolar en paralelo: los ánodos y cátodos están conectados en paralelo (figura 2), allí la corriente es dividida entre todos los electrodos en relación a la resistencia de las celdas individuales. Por lo tanto se requiere una menor diferencia de potencial comparándola con las conexiones en serie.

Figura 2. Conexión monopolar en paralelo (Kobyta et al, 2007).



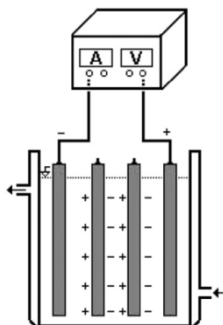
Conexión monopolar en serie: Cada par de electrodos de sacrificio están internamente conectados entre sí (figura 3), debido a que el voltaje de la celda se suma, se requiere una mayor diferencia de potencial para la corriente dada.

Figura 3. Conexión monopolar en serie (Kobyta et al, 2007).



Conexión bipolar en serie: Allí no hay conexión eléctrica entre los electrodos internos, solo los electrodos externos están conectados a la fuente de potencia (figura 4). Los electrodos externos son monopolares y los internos son bipolares. El montaje de este tipo de conexión es simple y tiene un menor costo de mantenimiento durante el tiempo de operación.

Figura 4. Conexión bipolar en serie (Koby et al, 2007).



Para que el proceso sea efectivo se deben minimizar los siguientes parámetros:

La caída del sobrepotencial causado por la resistencia de la solución, se minimiza al usar soluciones altamente conductivas, disminuyendo la distancia entre los electrodos, utilizar un aparato electrónico para compensar esta caída.

La acumulación de las burbujas de O_2 y H_2 en la superficie de los electrodos, porque estas incrementan la resistencia de la solución lo que causa la necesidad de mayor energía, esta puede ser minimizada al aumentar el flujo para que este barra las burbujas alrededor de los electrodos.

Los obstáculos para transferencia de masa en los espacios entre los electrodos, y ellos pueden ser minimizados al aumentar el nivel de turbulencia en el flujo a través del reactor, esto a su vez hace que se reduzca la pasivación que se da en forma de capa, cerca de las láminas de los electrodos.

Al someter el agua a una electrolisis esta se ve favorecida por la presencia de sales en disolución, que posibilitan la conducción de electricidad, debido a esto se produce un desprendimiento de oxígeno e hidrógeno gaseoso en los electrodos, los cuales al ascender a la superficie provocan tres fenómenos (Chen, 2004; Holt, 2005; Motheo y Pinhedo, 2000; Oturan y Brillas, 2007; GilPavas *et al*, 2008a; GilPavas *et al*, 2008b):

- Separación rápida de coloides del electrodo.

- Formación de una nata en la superficie, fácilmente extraíble por medios mecánicos, debido al arrastre de coloides desestabilizados a la superficie.
- Se produce una agitación espontánea debido a que las burbujas de gas producen corrientes ascendentes y descendentes en la solución generando una mejor superficie de contacto y por lo tanto un aumento en la eficiencia de la desestabilización lo que evita el uso de agitación mecánica.

Las condiciones de operación de un sistema electroquímico son altamente dependientes de las condiciones químicas como: pH, tamaño de las partículas contenidas en el agua a tratar y especialmente de su conductividad. Además, se deben tener en cuenta los siguientes aspectos técnicos (Oviedo y Restrepo; 2005):

Consumos de energía: dependen del tipo de agua a tratar.

Desgaste de los electrodos: está directamente relacionado con el amperaje de la corriente aplicada al sistema y el tiempo de residencia del agua residual en la celda.

Producción de lodos: está directamente relacionado con el nivel de contaminación del agua residual y de las especies catiónicas que se disuelven en el agua de acuerdo a la corriente aplicada a los electrodos. Sin embargo, su generación es menor que en un sistema químico o biológico de tratamiento de aguas residuales.

2.4 ASPECTOS TÉCNICOS DE OPERACIÓN DE LA ELECTRO-OXIDACIÓN

Las condiciones de operación de un sistema de electro-oxidación se encuentran directamente relacionadas con las condiciones del agua residual, entre las cuales se destacan: Flujo, pH, carga orgánica disuelta y suspendida, dosis de productos oxidantes y su conductividad, como se puede apreciar en la tabla 3 (Bayramoglu

et al, 2004; Kobya et al, 2007; Rajeshwar e Ibañez, 1997; Goodridge y Scott, 1995)

Tabla 3. Aspectos técnicos

DETALLE	CARACTERÍSTICAS
Aplicación del sistema	Destruye la mayoría de los compuestos orgánicos, en especial los no biodegradables como son los; Organoclorados, Tolueno, Alcoholes y compuestos aromáticos en general.
Consumo de energía	Se encuentran entre un [0.2 a 0.5] Kwh/m ³ , son menores a los sistemas de tratamiento convencionales
Orientación de la aplicación	Se utiliza como post tratamiento sustituyendo un sistema biológico, ya que, aumenta la biodegradabilidad del efluente. En algunos casos se puede utilizar como tratamiento primario o químico alternativo.
Condiciones de operación	Funciona en forma automática, mediante controles electrónicos que regulan la corriente (bajas) y voltaje (altos).
Costos de inversión	Representan de un 45-55% del valor total de inversión de un sistema biológico, principalmente no requieren de obras civiles mayores.
Tamaño del sistema	Unidad compacta, en comparación a sistemas biológicos, requiere de una superficie de un 60 a un 70 % menor.
Químicos y catalizadores	Los reactivos utilizados como oxidantes se descomponen durante el proceso en productos inocuos. Los catalizadores oxidan y reducen simultáneamente formando un ciclo cerrado

2.5 ELECTRO-OXIDACIÓN VS. TRATAMIENTO BIOLÓGICO

En la tabla 4 se encuentran los datos comparativos entre el proceso biológico y el tratamiento por medio de electro-oxidación, allí se pueden apreciar las ventajas que tiene el método electroquímico frente al método biológico.

Tabla 4. Comparación general (Bayramoglu et al, 2004; Kobya et al, 2007; Rajeshwar e Ibañez, 1997; Goodridge y Scott, 1995).

DETALLE	ELECTRO-OXIDACIÓN	BIOLÓGICO
Superficie	Representa entre [50–60] % de un Sistema Biológico.	Se requiere de gran superficie
Tiempo de residencia de la reacción	Necesitan de 15 a 45 minutos de recirculación.	Tiempo mínimo de 24 horas en el estanque de aireación
Obras civiles	Son unidades compactas que NO requieren Obras Civiles.	Requieren de grandes obras civiles.
Costos de inversión	Representa el 50% de inversión del Biológico.	Requieren de gran inversión, en equipos y obras civiles
Costos de operación	Entre [0.2 – 0.5] Kwh/m ³ .	De 5 a 10% menor que el sistema de electro-oxidación
Químicos	Utiliza agentes Oxidantes (opcional)	Los puede utilizar para la etapa de desinfección

2.6 APLICACIONES DE LA ELECTROQUÍMICA

Los tratamientos electroquímicos son de mucho interés para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados, desechos de alimentos, desechos de aceites, colorantes textiles, flúor, desechos poliméricos, la lechada

generada por la materia orgánica en los vertederos, partículas suspendidas desechos químicos y mecánicos de ceras, suspensiones acuosas de partículas ultra finas, nitratos, desechos fenólicos, arsénico y contaminantes orgánicos refractarios incluyendo lignina y EDTA. Otro tipo de aplicación que se les dan a estas técnicas electroquímicas es el tratamiento para potabilización de aguas para consumo (Chen, 2004; Mollah *et al*, 2004; Hansen *et al* 2006; Rajeshwar e Ibañez, 1997).

2.7 ALGUNOS ANTECEDENTES

Los estudios acerca de la electro-oxidación como tratamiento para aguas residuales, se ha venido desarrollando desde el siglo XIX. La investigación acerca de esta tecnología se ha centrado en la eficiencia de la oxidación de diferentes contaminantes por medio de diversos tipos de electrodos, y se ha buscado mejorar la actividad electro-catalítica y la estabilidad electroquímica de los mismos, también se ha investigado acerca de los factores que afectan el desempeño de este proceso, la exploración de los mecanismos y cinéticas de la degradación de los contaminantes (Chen, 2004). A continuación, en las Tablas 5 y 6, se presentan los antecedentes principales a este proyecto.

2.7.1 Tratamientos electroquímicos

Tabla 5. Antecedentes tratamientos electroquímicos en aguas residuales.

AUTOR	PROCESO	PARÁMETRO A DEGRADAR	RESULTADOS
Hansen <i>et al</i> , 2006. Universidad Técnica Federico Santa María. CHILE	Electrocoagulación	Arsénico	Se alcanzó una eficiencia de más de 98% de remoción As. Con siguientes condiciones: densidad de corriente (1.2 A/dm ²) tiempo de residencia 9.4 min aprox. y una rata de flujo de 3 L/h.

Li et al, 2007. East China Normal University. CHINA	Catálisis Fotoelectro- sinérgica (FEC)	Compuestos orgánicos	Se evaluó el comportamiento de electrodo de Ti/TiO ₂ /PbO ₂ . En los procesos de electro catálisis y la electro catálisis asistida vs, el método FEC, para determinar los rangos de degradación de la DQO y se encontró que el método FEC arroja mejores resultados.
Feng et al, 2003a Science and Technology Promotion Foundation of Ibaraki JAPÓN	Electroquímico	Materia orgánica DQO	Sistema de 0.3 m ³ /h, aplicación de voltaje por pulsos; ánodo de Ti/RuO ₂ -TiO ₂ El % de remoción fue de 90% para T-N, T-P, NH ₄ -N y DQO en aguas residuales domésticas y en aguas estancadas y de aprox. 100% para la remoción de chlorophyll-a en las algas. Para el agua residual de los criaderos de cerdos, se recomendó un tratamiento biológico.
Flox, et al 2006. Universitat de Barcelona. ESPAÑA	Electro-fenton y Fotoelectro-fenton	Indigo-carmin	Electrodos de Pt y BBD (Diamante dopados con platino) (ánodo) y O ₂ -difusor (cátodo). Electro fenton: pH 2-4. Fotoelectro-fenton: pH 3, este método es más potente para la alta mineralización (91%). El comportamiento más efectivo es el del electrodo BBD.
Essadki et al, 2007 Ecole Supérieure de Technologie de Casablanca MARRUECOS	Sistema acoplado Electrocoagulación / Electroflotación	Tinte rojo	Reactor de ciclo externo con aireación, batch. Presento un comportamiento similar a la electrocoagulación convencional. Alcanzó un 80% de remoción de DQO y color.
Borkowska et al, 2004.	Electro-oxidación	Metanol	Electrodos de oro (ánodo), los cuales fueron evaluados en

Polish Academy of Sciences. POLONIA			solución alcalina, estos forman cristales en la superficie del ánodo, por lo cual la electro-oxidación del metanol da inicio cerca de un potencial de 400 mV y es sensible a la forma y tamaño de los cristales formados, los cuales pueden atrapar los aniones OH ⁻ .
Bayramoglu <i>et al</i> , 2004 Gebze Institute of Technology TURQUÍA	Electrocoagulación	Tinturas textiles	Se utilizaron electrodos de sacrificio de Al y Fe, la eficiencia de la reacción fue: Al : Turbidez 98%, DQO 61%-65%; disminuye eficiencia por encima de pH 6. Fe : Turbidez 98%, DQO 47%; disminuye eficiencia por encima de pH 3. Se encontró mayor eficiencia en los medios ácidos.
Jafarian <i>et al</i> , 2003. Toosi University of Technology. IRAN	Oxidación electro-catalítica	Metanol	Electrodos de hidróxido de cobalto modificado con carbón vítreo en solución alcalina. La actividad electro-catalítica fue de 530 mV/AG. La degradación del metanol fue de 80%.
Khemis <i>et al</i> , 2006 Laboratoire des Sciences du Génie Chimique FRANCIA	Electrocoagulación	Desechos líquidos	Electrodo de sacrificio Al, celda electroquímica batch con recirculación. Con las dispersiones de látex y sílica la remoción de DQO inicia luego del periodo de latencia por acumulación de Al (III) y se alcanzan valores entre 92% y 97%.
Horozova <i>et al</i> 1996. University of Plovdiv.	Electro-catálisis	Solución electrolítica	Diferentes laminas de grafito, fueron evaluadas para ver el comportamiento de los electrodos de rodio, los muestran diferentes

BULGARIA			microdepósitos de rodio. Y de acuerdo a esto se descubrió que presentan diferente adsorptividad y un espectro de energía diferente de acuerdo al tipo de grafito utilizado.
Bayramoglu <i>et al</i> , 2007 Gebze Institute of Technology TURQUÍA	Electrocoagulación	Tinturas textiles	Electrodos de sacrificio Al y Fe, conexiones en serie y en paralelo. Condiciones óptimas de operación pH 7 (Fe), pH 5 (Al), densidad de corriente 30 Am ⁻² , tiempo operación 15 min. Para ambos pH 5 y 7 se alcanzó una remoción de la turbidez de 98% y una degradación de DQO de 65% y 75% respectivamente.
Brillas <i>et al</i> , 1998. Tecnología Electroquímica de Materiales. ESPAÑA	Oxidación anódica, fotocátalisis, electro-fenton y foto electro-fenton	Anilina	Degradación de anilina en medio ácido (pH 3). En bajo las siguientes condiciones H ₂ O ₂ electrogenerado in situ, electro-fenton y foto-electro fenton, y se alcanzo una mineralización de 23%, 68% y 92% para cada uno de los métodos respectivamente.
Gao <i>et al</i> , 2004 University of Science and Technology JAPON	Sistema acoplado Electrocoagulación / Electroflotación	Cromo VI	Se redujo el Cr ⁶⁺ a Cr ³⁺ , No necesito filtración por la buena remoción (Sólidos suspendidos <3ppm y Cr total <0.5ppm). Condiciones óptimas de operación: pH 5-8, Alimentación carga 2.5 Faradays/m ³ H ₂ O, 1Kwh/m ² , conductividad 1.5 mS/cm.
Magaña <i>et al</i> , 2004 Instituto de Ingeniería UNAM	Reactivo Fenton Ozono	Efluentes industria petrolera	La remoción fue así Fenton (DQO 98%, Fenoles 99%, tiempo reacción 43 min); Ozono (DQO 98%, Fenoles 50%, tiempo de

MÉXICO			reacción 30 min). Acoplado ozono (30 min) luego fenton la remoción fue 99%(17 ppm), y SST 30ppm.
Yavuz, 2007 Anadolu Üniversitesi. TURQUIA	Electrocoagulación Electro-Fenton	Agua residual de una destilería de alcohol	Las condiciones de operación fueron electrodo de Fe en presencia y ausencia de H ₂ O ₂ , y el efecto de sulfato de sodio como electrolito de soporte. El proceso de electrocoagulación no fue efectivo solo se alcanzó una remoción del 15% de la DQO. El proceso de electro-fenton alcanzó una remoción de 92.6% de DQO, 88.7% de COT.
Ter Heijne <i>et al</i> , 2008. Wageningen University. LOS PAISES BAJOS	Celdas microbianas	Compuestos orgánicos.	Se compararon cuatro ánodos de material no poroso con un bio-ánodo conectados en serie y el ánodo fue inoculado con el efluente de otra celda. El desempeño del bio-ánodo decreció en el siguiente orden grafito áspero > Pt-recubierto con titanio > lámina de grafito > titanio no recubierto.
Golder <i>et al</i> , 2007. IIT Kharagpur. INDIA	Electrocoagulación	Cr ³⁺	Las condiciones de operación fueron: pH 3.4, concentración inicial de cromo 1700 ppm y un volumen de 800ml. El arreglo de los electrodos fue el siguiente: Bipolar: remoción de 99.9%, eficiencia de corriente 64.5% Monopolar: remoción de 81.5%, eficiencia de corriente 91.7%. El tiempo de retención fue 20-25 min.
Sierra y White,	Electrocoagulación	Curtiembres	Condiciones de operación: 13

2007 Universidad EAFIT COLOMBIA			voltios, agitación 382 rpm electrodos de aluminio, 2364.57 ppm de concentración inicial, distancia entre electrodos de 0.5 cm, volumen de 500 ml y tiempo de reacción de 60 min. Se alcanzó una remoción de cromo del 71.98%, degradación de DQO y COT del 50.67% y 19% respectivamente y un aumento en la biodegradabilidad del 77.22%
--	--	--	---

2.7.2 Degradación de fenol en aguas residuales.

Tabla 6. Antecedentes de degradación de fenol en aguas residuales.

AUTOR	PROCESO	PARÁMETRO A DEGRADAR	RESULTADOS
Obirai <i>et al</i> , 2005 Rhodes University SUR ÁFRICA	Electro-oxidación	Fenol y sus derivados	Condiciones iniciales: solución alcalina y se trabajó a 1 atm de presión con gas argón; se encontró que el comportamiento electro-lítico de las películas electro formadas era satisfactorio y que dichos electrodos se podrían recuperar de por medio de la pasivación en solución electrolítica. Recuperación de 90% <i>poly</i> -Ni(OH)TPhPyPc y 46% del no modificado.
Carvalho <i>et al</i> , 2006 Instituto Superior Técnico PORTUGAL	Electro-oxidación	Fenol	Se trabajo con un pH de 7 y a temperatura ambiente, con un tiempo de reacción de 4 horas en donde se encontró que el electrodo que presentó un mejor comportamiento en la remoción fue

			(NaY _{2.5} /Grafito; el contenido de Na es muy importante en dicha oxidación.
Arroyave y Gutiérrez, 2008. Universidad Eafit. COLOMBIA	Proceso acoplado de fotocátalisis-humedales.	Resinas fenólicas	Los experimentos se realizaron en un foto-reactor cilíndrico (4 lámparas de 254 nm), con agitación y aireación. Las condiciones óptimas fueron: 222.12 mg/l de Fe ²⁺ , 4 ml/l y 975.55 ppm de fenol, en donde los resultados obtenidos fueron: 100% de degradación de fenol, 99.53% de degradación de DQO y 89.85% de degradación de DBO ₅ y se eligió el humedal de <i>Salvinia minima</i> .
Liu <i>et al</i> , 2007 Institute of Optoelectronic and Functional Composite Materials CHINA	Reacción Electro-Fenton	Fenol en solución acuosa	Se trabajo en un reactor E-fenton con un volumen de 150 ml, un pH de 2.5 y con aireación continua, de los resultados obtenidos se definió un modelo matemático que relaciona: velocidad de generación de H ₂ O ₂ y velocidad de consumo de H ₂ O ₂ .
Adhoum y Monser, 2004 Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie TUNICIA	Electrocoagulación	Polifenoles, color y DQO	Las condiciones iniciales fueron: pH 4.96, DQO 57.8 ppm, polifenoles 2.42 ppm y conductividad 11.4 mS/cm. Las condiciones óptimas encontradas fueron: densidad de corriente 75 mA/cm ³ , pH 4-6, Tiempo 25 min, Remoción: 76% DQO, 91% polifenoles, 95% color.
Uğurlu <i>et al</i> , 2007 Muğla University TURQUÍA	Electrocoagulación	Lignina, fenol, DQO, DBO	Condiciones del sistema: 12V, densidad de corriente (77.13mA). Remoción electrodos: Al : 80% lignina, 98% fenol, 70% DBO, 75%

			DQO. Fe : 92% lignina, 93% fenol, 80% DBO, 55% DQO.
Araña <i>et al</i> , 2001 Universidad de las Palmas Gran Canarias ESPAÑA	Reacción Fenton	Fenol	Condiciones iniciales: Volumen de 200 ml, pH 3, lámpara de UV de 800 W y aireación continua. Se encontró que al tratar altas concentraciones de fenol se generan productos intermedios (Catecol e hidroquinona), Se alcanzo una mineralización entre el 90% y 95%.
Hernández, 2004 Universidad de los Andes. COLOMBIA	Oxidación avanzada	Compuestos fenólicos	Concentración máxima de 100ppm de fenol + 6.77 g de H ₂ O ₂ la degradación fue de 95%. Tiempo de oxidación 10 min. Se encontró que es más efectivo el uso de KMnO ₄ para dicha oxidación.
Araña <i>et al</i> , 2007 Unidad Asociada al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. ESPAÑA	Fotocatálisis	Compuestos fenólicos	Los estudios fueron realizados en reactores con capacidad de 250 ml en oscuridad con suspensiones acuosas que contenían 10-150 ppm de fenol, catecol, resorcinol, <i>m</i> -cresol y 2 g/L de catalizador (Degussa P-25 TiO ₂) con agitación continua a pH 5 y T: 25°C. Se obtuvo la siguiente secuencia de adsorción por medio del modelo de Langmuir $K_L^{catecol} \gg K_L^{fenol} > K_L^{resorcinol} > K_L^{m-cresol}$
Eiroa <i>et al</i> , 2008 University of A Coruña. ESPAÑA	Tratamiento biológico	Fenol	Al efluente de aguas se le realizo una des-nitrificación con lodos activados y se le adicionaron 250-4000 mg/L de fenol, el cual fue removido completamente. COT 91.3%, y TKN (Nitrógeno Kjeldhal

			total) 85.5%-87.1%
Marques <i>et al</i> , 2008 Universidade Federal da Bahia BRASIL	Catálisis	Fenol	Catálisis heterogénea por adsorción de Cu por una resina de intercambio iónico, seguida de carbonización. Condiciones: 30°C, 1 atm, pH 6.5, proporción molar (fenol-H ₂ O ₂) 14, se alcanzó la total remoción del fenol y sus compuestos.
Jiang <i>et al</i> , 2003 University of Science and Technology of China. CHINA	Extracción Líquido-Líquido	Fenol	Condiciones de operación: 1 atm, temperatura ambiente, pH 3, extractante octanol. Se recuperó el 99% del fenol. La eficiencia de la reacción es fuertemente dependiente de las interacciones energéticas entre el fenol y los extractantes.
Mohammadzadeh <i>et al</i> , 2004 Environmental Engineering Research Center. IRAN	Ozonificación	Fenol	Sistema semi-batch, la concentración inicial del fenol fue de 80±5 ppm y se alcanzó una remoción de 99.5% a un pH 11 y por un tiempo de 15 min. Se encontró que al aumentar el pH se incrementa el porcentaje de remoción.
Pan <i>et al</i> , 2008. Yokohama National University. JAPON	Adsorción con hidrogel.	Fenol	Se preparó un hidrogel híbrido de N-isopropil acrilamida (NIPAM) y tributil fosfato (TBP). La desorción se llevo a cabo con una solución de amonio, el cual dio resultados eficientes al realizar la separación.
Chiou <i>et al</i> , 2008. Yuan Ze University. TAIWAN	Fotocatálisis	Fenol	El experimento se llevo a cabo en un reactor batch con 1 L de volumen, aireación, pH 6.8 lámpara de 400W. El uso de la combinación

			H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV fue mucho más efectivo que el uso de H ₂ O ₂ /UV o TiO ₂ /UV. La degradación fue de 94% de fenol, el COT 92%.
Dai <i>et al</i> , 2008 Zhejiang University. CHINA	Oxidación electro- catalítica	<i>p</i> -nitrofenol	Las condiciones de operación fueron las siguientes: Autoclave de 2 L de volumen, ánodo de β-PbO ₂ y cátodo de acero inoxidable, T=298K, Presión: 0.5 MPa, con alimentación de oxígeno. La degradación alcanzada fue de 70.99% de COT y 71.41% de <i>p</i> -nitrofenol.
Modirshahla <i>et al</i> , 2008 Islamic Azad University. IRAN	Electrocoagulación	4-nitrofenol	El experimento se realizó en un reactor batch, con 250 ml, electrodos de grafito y acero (ánodos) y aluminio y hierro (cátodos) con distancia de 15 mm y pH 9. La degradación alcanzada fue de 99% para DQO, 65% 4-N con un tiempo de residencia de 10 minutos.

3. DESCRIPCIÓN DEL EFLUENTE

El efluente tratado en este proyecto de investigación proviene del proceso de producción de resinas fenólicas de una empresa ubicada en el Valle de Aburrá. Estas aguas residuales se caracterizan por su alto grado de contaminación; las principales sustancias que las componen son residuos fenólicos que contienen entre 600-2000 ppm de fenol y formaldehído entre 500-1300 ppm, entre otros compuestos. El fenol y sus derivados son considerados un grupo de contaminantes orgánicos peligrosos, resistentes a la biodegradación natural y difíciles de eliminar cuando se encuentran en altas concentraciones. (Araña *et al*, 2001; Eiroa *et al*, 2005). El fenol presenta un bajo punto de fusión (41 °C) y un alto punto de ebullición (182 °C); es altamente ácido, presenta características antisépticas y en estado sólido es cristalino e incoloro (Budavari, 1996).

En la tabla 7 se muestran la caracterización del efluente a tratar durante la investigación.

Tabla 7. Caracterización del efluente

PARÁMETRO	UNIDADES	VALOR
FENOL	(mg/L)	1138.9
DQO	(mg/L)	3300
DBO ₅	(mg/L)	957
DBO ₅ /DQO	-	0.29
COT	(mg/L)	1450
pH	-	3.69

PARÁMETRO	UNIDADES	VALOR
DENSIDAD	(g/cm ³)	1.0017
VISCOSIDAD	(cp)	0.9384
COLOR	-	Transparente
CONDUCTIVIDAD	(mS/cm)	2.120

4. METODOLOGÍA

En este proyecto se evaluaron las condiciones óptimas de operación del proceso de electro-oxidación, como una posible alternativa técnica y económicamente viable para realizar el tratamiento de estas aguas residuales provenientes del proceso de producción de resinas fenólicas, con el fin de lograr disminuir las concentraciones de fenol, DQO, DBO₅ y COT. Para poder lograr la degradación de dichos contaminantes se midieron las variables mencionadas, antes y después del tratamiento, monitoreando el porcentaje de degradación de dichos contaminantes y los parámetros mencionados.

La metodología empleada fue:

- Búsqueda de la información bibliográfica, necesaria para el desarrollo del proyecto.
- Obtención de la muestra del proceso de producción de resinas fenólicas proveniente de una empresa ubicada en el departamento de Antioquia y conservación de la misma por refrigeración a 6 °C.
- Montaje de las técnicas analíticas para la cuantificación de fenol, DQO, DBO₅ y COT.
- Construcción del reactor de acuerdo a los modelos sugeridos para un proceso de electro-oxidación, teniendo en cuenta la revisión bibliográfica y resultados de los ensayos preliminares.
- Realización de los ensayos preliminares con el fin de determinar los valores de las variables directamente relacionadas con el diseño del reactor como son la agitación y la distancia entre electrodos, las cuales permanecieron constantes en los ensayos experimentales. Así mismo, determinar el

intervalo en el cual serían evaluadas las variables que se analizarán en el ensayo experimental.

- Desarrollo de los ensayos experimentales, con base en un diseño de experimentos de superficie de respuesta (Box-Behnken), el cual evaluó concentración inicial de fenol, conductividad y pH. Cada variable se estudió en tres niveles de acuerdo con el intervalo obtenido en los ensayos preliminares. La eficiencia del proceso fue medida en términos de porcentaje de degradación de fenol, DQO, COT y DBO₅.
- Evaluación de la cinética de degradación de fenol, DQO, DBO₅ y COT, mediante la aplicación de las condiciones óptimas encontradas para cada una de las variables evaluadas.
- Evaluación costo-beneficio del proceso aplicado.
- Análisis de los resultados.
- Elaboración del informe final.

4.1 MATERIALES Y EQUIPOS

A continuación se presenta el listado de los materiales y equipos que fueron empleados para el desarrollo de esta investigación.

4.1.1 Reactivos

- Agua desionizada.
- Electrodo de grafito 100%
- Electrodo de titanio 99%
- Peróxido de hidrógeno al 35 % (v/v) Multiquim.

- Sulfato de hierro heptahidratado grado analítico Merck.
- Persulfato de sodio grado analítico Merck
- Permanganato de potasio grado analítico Merck.
- Hidróxido de sodio grado comercial Multiquim.
- Cloruro de sodio grado comercial Multiquim.
- Ácido fumárico Andercol S.A.
- Ácido acrílico glacial Andercol S.A.
- Ácido maléico Andercol S.A.
- Ácido fórmico Andercol S.A.
- Ácido oxálico Andercol S.A
- Resorcinol Andercol S.A.
- Kit test 0-94 (COT 70) Macherey-Nagel
- Kit test 0-26 (DQO 160) Macherey-Nagel
- Solución tampón Dr. Calderón.
- Solución de cloruro de calcio Dr. Calderón.
- Solución sulfato de magnesio Dr. Calderón.
- Solución cloruro férrico Dr. Calderón.
- Inóculo
- Aguas residuales provenientes de la producción de resinas fenólicas.
- Todas las soluciones se prepararon con agua destilada y desionizada.

4.1.2 Equipos

- Espátula.
- Cronómetros.
- Micropipeta 1 ml.
- Micropipeta 10 ml.
- Beakers de 1000, 500 ml.
- Balones volumétricos de 25, 50 y 100 ml.
- pH-metro marca METROHM.
- Termoreactor Spectroquant TR 420 Merck.
- Balanza Adventurer TM OHAUS con precisión de 0.01 g.
- Agitador magnético Corning.
- HPLC LC 1200 Series Quaternary
- Fuentes de voltaje BK-Precision
- Baño criogénico Polyscience 712 (-2°C)
- Nanocolor 500D Macherey-Nagel
- Conductímetro Handylab LF
- Electrodo Tetracon 325 WFW
- Termómetro 200°C Silber Brand
- Cámara de incubación Dr. Calderón, para DBO₅
- Caja medidora de presión Dr. Calderón, para DBO₅

- Botella respirométrica, para DBO_5
- Reactor electroquímico

4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.2.1 Determinación de fenol: La concentración de fenol de las aguas residuales tratadas fue medida en el laboratorio de Análisis Instrumental de la Universidad EAFIT, utilizando la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (Figura 5).

La Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), es una de las técnicas de separación ampliamente utilizadas, la razón es su sensibilidad, su fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas exactas, su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles y su gran aplicabilidad a sustancias que son de interés industrial, medio ambiente, en la gran mayoría de ciencias y en la sociedad en general. En la Cromatografía Líquida de Alta Resolución, la fase móvil se bombea a alta presión por una columna pequeña que contiene partículas de fase estacionaria con diámetro entre 3 y 10 μm . A menor tamaño de partícula, más eficiente es la columna, sin embargo, mayor la resistencia opuesta al flujo. Las partículas microporosas esféricas e irregulares con una superficie adsorbtiva o una fase líquida ligada son las más comunes. En HPLC puede emplearse elusión isocrática o en gradiente, con una bomba de pistón para proporcionar un flujo libre de pulsos. Las válvulas de inyección permiten una introducción precisa y rápida de las muestras. Para hacer el seguimiento del tratamiento fotocatalítico y poder evaluar la degradación del fenol, se utilizó un Cromatógrafo Líquido de Alta Resolución (HPLC-UV), AGILENT (figura 5), con un rango de longitud de onda de 190-950 nm, fase móvil acetonitrilo-agua-ácido acético, (36-60-4) flujo 0.8 ml/min, lámpara de tungsteno y deuterio y columna ECLIPSE X DB C18 5 μm y un tiempo de retención de 10 minutos.

Figura 5. Equipo HPLC.



4.2.2 Medición de la DQO (Demanda Química de Oxígeno): La medición del DQO es un parámetro secundario utilizado para evaluar la efectividad de la electro-oxidación como tratamiento de aguas residuales, fue utilizado en la caracterización de la muestra, en el diseño preliminar y en las cinéticas. El procedimiento empleado para medir el DQO fue el método estándar de refluo cerrado, con medición colorimétrica 5220D (Standar Methods, 2005).

La descripción del método se presenta a continuación:

- Realizar la dilución necesaria para que la solución se encuentre dentro del intervalo requerido.
- Tomar los tubos digestores los cuales contienen (Kit test 0-26 (DQO 160) Macherey-Nagel)
 - 2 ml DQO 160 R1
 - 0.2 ml DQO 160 R2.
- Se la adicionan 2 ml de la muestra (sin mezclarlo).
- Se tapa bien el tubo test

- Se agita fuertemente y se introduce en el termo-reactor (Figura 6) el cual se encuentra con una temperatura de 148 °C, y las muestras se dejan allí por 2 horas.
- Al cabo de las 2 horas sacar los tubos digestores y luego de 10 minutos agitarlos y dejarlos enfriar a temperatura ambiente para realizar la medición en el fotómetro (ver figura 7) (Macherey-Nagel, 2006)

Figura 6. Termo-reactor



Figura 7. Fotómetro equipo para medición de DQO y COT



4.2.3 Medición del COT (Carbono Orgánico Total): La medición del carbono orgánico total se realizó en el laboratorio de procesos de oxidación avanzada de la Universidad EAFIT.

El Carbono Orgánico Total (COT), es una de las variables más utilizadas, como una medida de la mineralización o degradación de la materia orgánica de las muestras tratadas en éste trabajo. El valor del COT, se obtiene por diferencia entre el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico (CI) contenido en una

muestra líquida cualquiera ($COT = CT - CI$). El procedimiento empleado para medir el COT fue el método estándar de oxidación húmeda, con medición colorimétrica 5310D (Standar Methods, 2005)

La determinación del COT se efectúa en dos fases:

- Extracción del carbono inorgánico total (TIC)
 - En un erlenmeyer adicionar 5 ml de muestra.
 - Adicionar 0.25 ml de R0 (suministrado por el proveedor, Kit test 0-94 (COT 70) Macherey-Nagel)
 - Agitar durante 10 minutos.
- Descomposición; disgregación del carbono orgánico (COT) y determinación del dióxido de carbono existente por reacción con un indicador.
 - Abrir el tubo test y añadir:
 - 4 ml de la solución agitada
 - 1 cucharada medidora R2. (Suministrado por el proveedor, Kit test 0-94 (COT 70) Macherey-Nagel)
 - Cerrar el tubo test con un tapón termo y agitar hacia los lados.
 - Introducir el tubo en posición invertida en el termo-reactor (Figura 6), el cual se encuentra a una temperatura de 120 °C.
 - Al cabo de 2 horas extraer el tubo test en la misma posición invertida y dejar enfriar por 60 minutos, para luego realizar la medición en el fotómetro (Macherey-Nagel, 2006).

4.2.4 Medición de la DBO₅ (Demanda Biológica de Oxígeno): El método para la medición de la DBO₅ es el método respirométrico (Dr. CALDERÓN, 2007).

Para cada botella respirométrica de 525 ml. adicionar:

- X ml de muestra, dependiendo del DBO_5 esperado.
- 5 gotas de Cloruro de Calcio
- 5 gotas de Sulfato de Magnesio
- 1 gota de Cloruro férrico
- 5 gotas de inóculo
- 5 ml de solución tampón
- Aforar a 250 ml con agua saturada con oxígeno.
- Llevar las muestras a la cámara de incubación durante 6 días, tomar primera medida de presión después de dos horas de su refrigeración (Figura 8).
- Tomar datos de presión cada día a la misma hora teniendo en cuenta la temperatura, una vez realizada la medida agitar.
- Calcular la DBO_5 , utilizando la hoja de cálculo del proveedor, la cual se basa principalmente en la ley de los gases ideales.

Figura 8. Cámara de incubación



4.3 ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE LA CELDA PARA ELECTRO-OXIDACIÓN

Los ensayos se realizaron en una celda de acrílico empleando electrodos de titanio y grafito con una configuración monopolar, para facilitar el manejo de las diferentes variables de operación. En la figura 9 se muestra el montaje realizado en el laboratorio de procesos avanzados de oxidación de la Universidad EAFIT, en donde se encuentran dos reactores conectados a fuentes de voltaje con conexión monopolar, los reactores se encuentran dentro de un tanque con agua de enfriamiento para mantener una temperatura constante.

Figura 9. Equipo de electrocoagulación



El equipo fue diseñado y construido de acuerdo a la información obtenida en la literatura y durante el avance del proyecto se fue adecuando con el fin de obtener los mejores resultados y de esta manera realizar el diseño de experimentos; en el ANEXO I se puede apreciar el diagrama del proceso.

Las especificaciones técnicas del equipo son:

Recipiente en acrílico con capacidad de 0.20 litros empleado para todos los experimentos.

Electrodo (placa plana) de titanio de área total 55 cm^2 y con un área efectiva de reacción 40 cm^2 .

Electrodo (cilíndrico) de grafito de área total 34.55 cm^2 y con un área efectiva de reacción de 25.13 cm^2 .

Agitador Magnético Corning.

Fuente de Corriente Directa BK-Precision.

Sistema de desagüe.

Tanque de enfriamiento de flujo continuo conectado a un baño criogénico Polyscience 712, con el fin de mantener la temperatura de operación constante (30°C).

4.4 ENSAYOS PRELIMINARES

4.4.1 Procedimiento experimental: los experimentos fueron realizados en el laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación de la universidad EAFIT. Se empleó un reactor electroquímico con capacidad de 0.2 L en operación batch y el procedimiento fue el siguiente:

Las aguas residuales procedentes de la industria de resinas fenólicas fueron refrigeradas para evitar la degradación de alguno de sus componentes a temperatura ambiente; con estas aguas se prepararon tres diluciones para obtener las concentraciones iniciales para el desarrollo del diseño de experimentos. De las diluciones preparadas se tomó 200 ml de muestra para tratarla por el proceso de electro-oxidación (figura 9). Para la realización del mismo se tuvo en cuenta la posición del ánodo (grafito) y el cátodo (titanio), la distancia entre ellos, el voltaje (15 V), la agitación (200 rpm) y el tiempo de reacción (4 horas), luego del cual se

tomó la muestra final. A partir de esta muestra, se evaluó la eficiencia del método midiendo la degradación de fenol alcanzada durante el tiempo de reacción.

Al finalizar el procedimiento experimental el electrodo de titanio debía ser lavado y lijado para evitar la formación de alguna una capa, la cual pudiera impedir el buen funcionamiento del mismo.

El proceso de electro-oxidación está directamente afectado por un gran número de variables; con el objetivo de disminuir el número de ensayos experimentales y mejorar el diseño de la celda de electro-oxidación, se realizaron ensayos preliminares para determinar el tiempo de residencia en el cual se alcanza la máxima degradación de fenol, para así determinar cuáles variables serían las evaluadas por medio del diseño de experimentos. Los valores de voltaje, distancia entre los electrodos, volumen de muestra y agitación permanecieron constantes durante los experimentos, valores definidos en los ensayos preliminares; y se definieron como variables la concentración inicial, el pH y la conductividad, así mismo, se determinó el intervalo en el cual fueron evaluadas estas variables que se analizaron en el ensayo experimental.

4.4.1.1 Determinación de las variables de operación: Los criterios analizados para la determinación de las variables del proceso son descritos a continuación.

Los ensayos preliminares se llevaron a cabo en un reactor que contenía 200ml de muestra, con electrodos de grafito y titanio, manteniendo constante el área sumergida, el voltaje y la agitación; el tiempo de tratamiento fue de 4 horas. Se tomaron muestras cada hora durante el ensayo para el análisis de la concentración de fenol, cada uno por duplicado.

- **Concentración inicial de la muestra:** Los ensayos preliminares se realizaron con el valor de la concentración inicial a la cual se encontraba el efluente y, posteriormente, se evaluó el efecto que tiene esta variable en el

porcentaje de degradación del fenol. Para realizar los ensayos se tomaron tres (3) concentraciones de fenol diferentes diluyendo la muestra original (Araña *et al*, 2007).

- **Temperatura:** A medida que la temperatura aumenta también aumenta la velocidad de reacción y la conductividad, sin embargo, esto conlleva a una disminución de la energía de consumo y a la posible deposición de los flocs en la superficie del electrodo. Por esta razón se decidieron realizar los experimentos a temperatura ambiente, 30 °C aproximadamente para la ciudad de Medellín (Chen, 2004), teniendo en cuenta que la reacción era exotérmica, por lo que se tuvo que recurrir a un chiller para tratar de mantener esta temperatura constante evitando el calentamiento y la evaporación de la muestra.
- **Material de los electrodos:** El electrodo de grafito fue utilizado para el proceso de electro-oxidación debido a que tiene una gran área superficial específica por lo que se espera, genere una actividad volumétrica mayor. Además, fue el material elegido para el proyecto, dado que los electrodos de hierro y aluminio no son recomendados para este tipo de contaminantes (ter Heijnea *et al*, 2008).
- **Conductividad de la muestra:** La conductividad inicial de la muestra era de 2,120 mS/cm, la cual se ajustó posteriormente a 4.0 y 6.0 mS/cm con NaCl comercial para aumentar la conductividad, lo cual mejora el paso de la corriente a través de la solución y esto repercute en un incremento en la eficiencia del proceso (Chen, 2004; Pimentel *et al*, 2008).
- **pH:** Una variable muy importante es el pH inicial de la muestra, ya que este determina la formación de especies iónicas (Mollah *et al*, 2001). Como con el pH natural de la muestra no se obtuvieron resultados satisfactorios en los ensayos preliminares se decidió modificar el pH dentro del intervalo de 7-

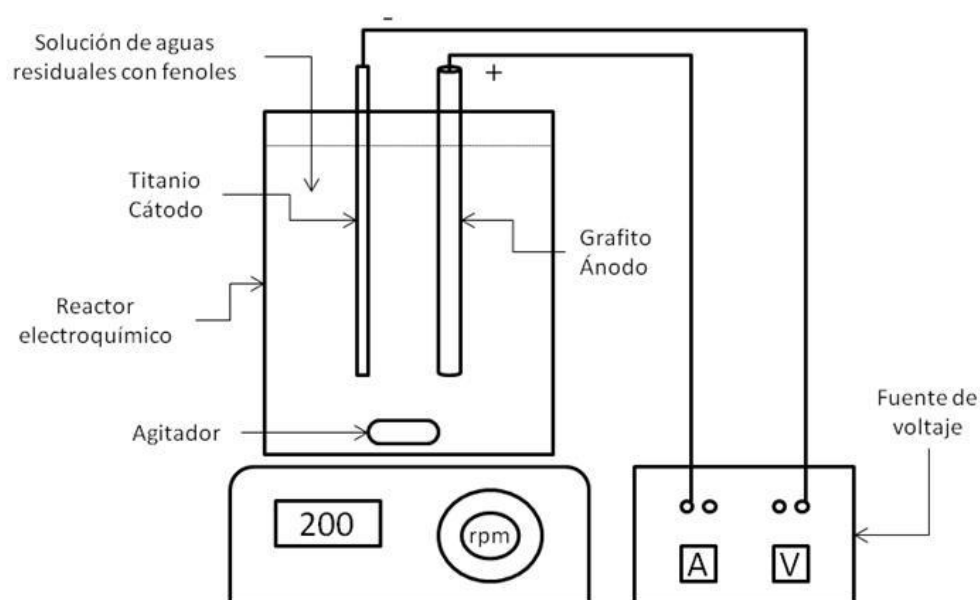
9, dado que un aumento del pH de la solución, contribuye a la formación de oxi-hidróxidos en la superficie del electrodo y a su vez en la reactividad superficial lo que beneficia el proceso de degradación (Motheo y Pinhedo, 2000).

- **Densidad de corriente:** la densidad de corriente es la corriente dividida por el área del electrodo y determina la dosificación del metal a la solución y la densidad de producción de burbujas y, es directamente proporcional a la degradación. Esta se ve afectada por la concentración inicial de la muestra y su conductividad, debido a que ellas afectan directamente el comportamiento de las interacciones entre contaminante y electrodo. Como al realizar los ensayos preliminares se obtuvo un buen desempeño y además se trabajó con un área de electrodo constante, no se realizó ningún tipo de variación en este parámetro (Mollah *et al*, 2004; Holt *et al*, 2005).
- **Voltaje:** Es directamente proporcional al costo energético y puede variar por factores como la conductividad de la solución, la distancia entre los electrodos y el material o la geometría de los mismos. Durante los ensayos preliminares se realizaron diversos ensayos con 5, 10 y 15 voltios; los mejores resultados se obtuvieron con el mayor voltaje, por lo cual se decidió dejar este voltaje constante en el ensayo experimental (Mollah *et al*, 2001; Mollah *et al*, 2004; Holt *et al*, 2005).
- **Agitación y Distancia entre electrodos:** La electro-oxidación es fuertemente influenciada por la velocidad de agitación, esta aumenta la velocidad de transferencia de masa al ánodo, por lo cual se decidió mantener una agitación constante de 200 rpm de acuerdo a la información obtenida en la literatura. En el proceso de electro-oxidación se hace necesario aplicar una caída de potencial para vencer la resistencia del medio, la cual es directamente proporcional a la distancia entre electrodos y al consumo energético, presentando valores más bajos para este último a

caídas de potencial menores, debido a esto se trabajó con una distancia entre los electrodos de 0.5 cm (Mollah *et al*, 2004; Szpyrkowicz *et al*, 2001).

- **Tipo de conexión, operación, geometría del electrodo y del reactor:** Se trabajó con dos (2) reactores rectangulares tipo batch, con una configuración monopolar, conexión en serie y un electrodo rectangular (cátodo) y uno cilíndrico (ánodo). Se mantuvo la proporción entre áreas y volúmenes a través del desarrollo del proyecto (figura 10). Se decidió trabajar con un reactor tipo batch, debido al bajo volumen a tratar, ya que para un reactor continuo sería necesario un mayor volumen de solución lo que incurriría en gastos de reactivos y gastos energéticos mayores.

Figura 10. Esquema del reactor



Con el fin de evaluar el efecto que tienen algunas de estas variables como lo son concentración inicial, pH y conductividad en el porcentaje de degradación de fenol, DQO y COT; se realizó un diseño de experimentos de superficie de respuesta, ya que éste permite conocer por medio de un modelo matemático, que valores de los factores presentan la mejor respuesta de acuerdo a los criterios establecidos.

Además, estima la superficie de respuesta en la vecindad del máximo (o mínimo) local para poder comprender los efectos de los factores en la respuesta obtenida (Dean y Voss, 1999; Montgomery, 2005).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Con el propósito de evaluar los diferentes valores de conductividad, concentración inicial y pH de la muestra y con el fin de encontrar las condiciones óptimas de operación que disminuyan la concentración del contaminante y carga orgánica se realizaron los ensayos experimentales, en los cuales se utilizó el diseño de experimentos de superficie de respuesta Box-Behnken. (Statgraphics versión 5.1).

El análisis estadístico se realizó por medio del software Statgraphics. Cada uno de los factores se estudió a tres niveles de acuerdo con los intervalos obtenidos en los ensayos preliminares. Los ensayos se realizaron por duplicado con un tiempo de residencia de 4 horas, una velocidad de agitación de 200 rpm y una distancia entre los electrodos de 5 mm. En la tabla 8 se muestran las variables evaluadas y los tres niveles elegidos para llevar a cabo el diseño de experimentos.

Tabla 8. Variables del diseño experimental

VARIABLE	NIVEL 1	NIVEL 2	NIVEL 3
Conductividad (CD) (mS/cm)	2	4	6
pH	7	8.3	9.5
Concentración inicial (Ci) (ppm)	800	1200	1600

5.1.1 Análisis de los resultados del diseño de experimentos: Los resultados obtenidos en el diseño de experimentos se presentan en la Tabla 9 en donde se pueden observar los porcentajes de degradación de fenol obtenido en cada uno de los ensayos y su duplicado.

Tabla 9. Resultados diseño de experimentos (Statgraphics).

Ensayo	Conductividad (mS/cm)	pH	Concentración inicial (ppm)	% Degradación de fenol	
				Bloque 1	Bloque 2
1	2	8.3	800	6.2	5.72
2	2	9.5	1200	8.63	7.84
3	2	7	1200	7.2	6.83
4	2	8.3	1600	1.23	1.78
5	4	9.5	800	68.2	70.56
6	4	7	800	69.68	65.56
7	4	8.3	1200	64.6	68.4
8	4	8.3	1200	65.5	66
9	4	8.3	1200	62.5	63
10	4	7	1600	9.65	10.5
11	4	9.5	1600	16.36	14.87
12	6	8.3	800	72.73	73.49
13	6	9.5	1200	96.88	98.5
14	6	7	1200	80.88	77.71
15	6	8.3	1600	50.39	49.46

En la Tabla 9. Se muestran los valores del porcentaje de degradación de fenol obtenido durante los ensayos experimentales. Se puede apreciar, que el mayor porcentaje de degradación de fenol fue del 98.5% y se alcanzó a una conductividad de 6 mS/cm, un pH de 9.5 y una concentración inicial de 1200 ppm.

5.1.1.1 Análisis de varianza: La tabla ANOVA (Tabla 10) divide la variabilidad en porcentaje (%) de degradación de fenol en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. Esta tabla se basa en la comparación de la variabilidad media que hay entre los grupos con la que hay dentro de los subgrupos (Montgomery, 2005).

El p- valor nos informa 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. Cuando el p – valor es muy pequeño puede interpretarse como un

indicador de incompatibilidad entre la hipótesis nula y los resultados observados, pues estaría diciendo que si la hipótesis nula fuera cierta, sería improbable alcanzar uno datos como los obtenidos. Mientras, que si el p – valor es grande, se entiende que la muestra no proporciona argumentos para dudar de la hipótesis nula, es decir, se aceptan (Montgomery, 1991; Dean y Voss, 1999). Dado que 4 p-valores son inferiores a 0.05, estos factores tienen efecto estadísticamente significativo en porcentaje (%) de degradación de fenol para un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla 10. Tabla ANOVA (Statgraphics).

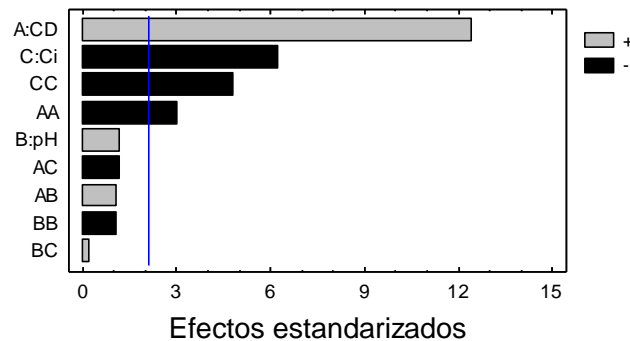
Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrado	Relación-F	Valor-P
A:Conductividad	19224.5	1	19224.5	154.48	0.0000
B:pH	181.104	1	181.104	1.46	0.2425
C:Concentración inicial	4826.78	1	4826.78	38.78	0.0000
AA	1152.81	1	1152.81	9.26	0.0067
AB	147.49	1	147.49	1.19	0.2899
AC	175.406	1	175.406	1.41	0.2498
BB	146.029	1	146.029	1.17	0.2923
BC	7.1442	1	7.1442	0.06	0.8132
CC	2918.69	1	2918.69	23.45	0.0001
Bloques	0.00560	1	0.00560	0	0.9947
Total error	2364.55	19	124.45		
Total (corr.)	30772.9	29			
R ² = 92.3161%					

A partir de la Tabla 10, se puede determinar que tanto la conductividad, la concentración inicial de fenol así como sus respectivas interacciones, AA y CC son factores significativos en el proceso de degradación de fenol, ya que presentan valores- P menores a 0.05. Se obtuvo un valor de R² =92.32 %, lo cual indica que el modelo explica en un 92.32% la variabilidad en el porcentaje de degradación.

Según lo reportado en la tabla ANOVA el pH, en el intervalo estudiado (7-9.5) no es una variable significativa en el proceso para el porcentaje de degradación de fenol, debido a que como existe una alta conductividad el pH no influye sobre la eficiencia de la degradación. Esto se debe a que los cambios de pH no modifican la respuesta voltamétrica del proceso, ni cambia el potencial al cual el sustrato (agua residual) es electroactivo. Dado que no se observan estos cambios, el sustrato se convierte en una especie imposible de sufrir oxidación anódica, por lo tanto para que se de este tipo de reacción (electro-oxidación) se deben adicionar iones de sales, es decir, aumentar la conductividad, para que la reacción se lleve a cabo, puesto que el sustrato se siente atraído por estas especies permitiendo su propia oxidación (Bagotsky, 2006; Brown *et al*, 1998) de igual manera a pH menor al intervalo evaluado el proceso no es eficiente según lo observado en ensayos preliminares realizados.

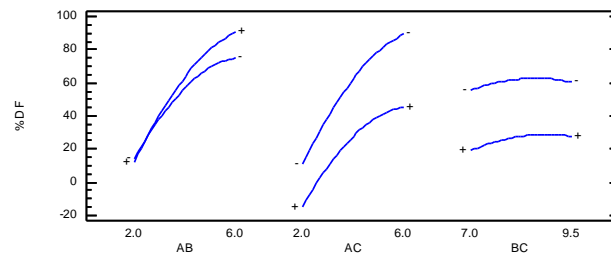
5.1.1.2 Diagrama de Pareto: El diagrama de Pareto, figura 11, permite asignar un orden de prioridades, es decir, los factores significativos en el proceso de degradación de fenol por electro-oxidación. En este diagrama las barras que sobrepasan la línea vertical son los factores y/o interacciones que afectan el porcentaje de degradación de fenol.

Figura 11. Diagrama de Pareto estandarizado para % Degradación de fenol



En la Figura 11, se puede apreciar los factores que afectan la degradación y sus interacciones. La conductividad es directamente proporcional a la variable respuesta; es decir, un aumento en dicho factor favorece significativamente el porcentaje de degradación de fenol. La concentración inicial es inversamente proporcional a la variable respuesta; es decir, un aumento de la concentración inicial desfavorece significativamente el porcentaje de degradación de fenol.

Figura 12. Efecto de las interacciones para el porcentaje de degradación de fenol (Statgraphics).



En la figura 12, se puede apreciar que la interacción conductividad – pH (AB) es directamente proporcional al porcentaje de degradación de fenol, debido a que una mayor conductividad y un pH mayor aumenta considerablemente el porcentaje de degradación de fenol, sin embargo, se puede apreciar que aumentando la conductividad se pueden alcanzar valores mayores de degradación, lo cual coincide con lo reportado en la literatura en donde se ha establecido que a mayor conductividad el efecto del pH no es significativo (Chen, 2004).

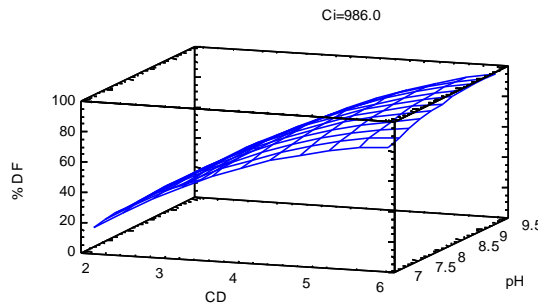
La figura 12 indica que la interacción conductividad – concentración inicial (AC) es directamente proporcional al porcentaje de degradación de fenol, debido a que una mayor conductividad y bajas concentraciones aumenta considerablemente el porcentaje de degradación de fenol, esto es debido a que la movilidad de los iones en solución depende de la concentración, estos presentan mayor movilidad en las soluciones diluidas, ya que hay mayor espacio intermolecular y, disminuye

gradualmente con el aumento de la concentración; de ahí que la disminución de la movilidad de los iones hace que la conductividad disminuya y la concentración aumente. Esto coincide con la literatura, en donde se establece que a bajas concentraciones de fenol el porcentaje de degradación del contaminante es mayor (Bagotsky, 2006; Marques *et al*, 2008)

Como se puede apreciar en la figura 12 la interacción pH – concentración inicial (BC) presenta un efecto significativo en el porcentaje de degradación de fenol, además concuerda con los resultados obtenidos experimentalmente en donde se concluyó que el pH no afecta en gran medida el porcentaje de degradación de fenol, mientras que la concentración inicial si lo hace, ya que esta es inversamente proporcional a dicho porcentaje, dado que a altas concentraciones, el proceso de degradación se ve desfavorecido.

5.1.1.3 Superficie de respuesta estimada: En la figura 13 se presenta la relación entre los factores que afectan el porcentaje de degradación de fenol (conductividad, concentración inicial y pH).

Figura 13. Superficie de respuesta para la degradación de fenol (Statgraphics).



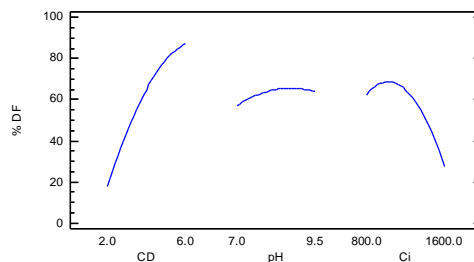
En la figura 13 se puede observar claramente que a medida que aumenta la conductividad y el pH levemente y, manteniendo constante la concentración inicial de fenol, el porcentaje de degradación del contaminante se incrementa

significativamente. Mediante el análisis estadístico realizado con el software Statgraphics, las condiciones que maximizan el porcentaje de degradación fueron las siguientes: concentración inicial 986 ppm, una conductividad de 6 mS/cm y un pH con un valor de 9.3.

La concentración inicial elegida fue 986 ppm, a partir de la Figura 13 y de acuerdo a la tabla 9 donde se muestra que a esta concentración se alcanza el mayor porcentaje de degradación con un valor de 98.5%, bajo las condiciones de conductividad y pH mencionadas anteriormente.

5.1.1.4 Efectos principales para la variable respuesta: La Figura 14. muestra cómo el porcentaje de degradación de fenol es afectado por: la conductividad, la concentración inicial de fenol y el pH. Así para un valor de conductividad de aproximadamente 6 mS/cm, se obtiene la mayor degradación de fenol; a medida que aumenta la concentración disminuye la degradación porque se reduce el espacio intermolecular para el paso de los iones de la sal que transportan la carga eléctrica y, para el pH se puede apreciar que en el intervalo de 7 a 9.5 aumenta el porcentaje de degradación, pero no significativamente ya que el sustrato es la especie propiamente electroactiva (Bagotsky, 2006; Brown , 1998).

Figura 14. Efectos principales para la degradación de fenol (Statgraphics 5.1c).



A partir de los resultados obtenidos en el diagrama de Pareto (ver figura 11), se puede apreciar que la conductividad es una variable que afecta positivamente el

proceso de electro-oxidación y, en la figura 14 se demuestra que en el intervalo evaluado (2-6 ms/cm) se alcanza un mayor porcentaje de degradación de fenol que entre 4 y 6 mS/cm, esto se da debido a que a mayores valores de conductividad hay una mayor transferencia de corriente en el medio debido a la alta movilidad de los iones en la solución. De la misma forma se puede apreciar que el pH no afecta en gran medida el porcentaje de degradación en el intervalo evaluado, debido a que cuando hay altos valores de conductividad el pH no afecta significativamente la degradación del fenol debido a que la concentración de los iones H^+ y OH^- , es menor que la concentración de los iones Na^+ y Cl^- por lo cual no existe suficiente espacio intermolecular para que los primeros sean atraídos por los extremos opuestos del H_2O . Con la concentración inicial ocurre todo lo contrario, esta cuando esta se encuentre en altas valores desfavorece el proceso de electro-oxidación debido a que la solución esta sobresaturada del contaminante y los iones no alcanzan a adherirse completamente, pero se puede apreciar en la figura 14 que existe un intervalo entre 950 ppm – 1100 ppm en el cual se alcanza un mayor porcentaje de degradación (76% aproximadamente) (Gao *et al*, 2004; Bagotsky, 2006).

5.1.1.4 Respuesta optimizada: En la tabla 11 se puede apreciar cada uno de los factores y el intervalo de los niveles evaluados y, sus valores óptimos de acuerdo al resultado obtenido por el análisis estadístico.

Tabla 11. Respuesta optimizada (Statgraphics 5.1).

Factor	Menor	Mayor	Óptimo
Conductividad (mS/cm)	2	6	6
pH	7	9.5	9.3
Concentración inicial (ppm)	800	1600	986

5.1.1.5 Predicciones de la variación de los parámetros de operación: En la tabla 12 se encuentran las posibles variaciones de los parámetros evaluados en

el diseño de experimentos, en donde el software Statgraphics estima los posibles cambios de los factores evaluados con el fin de incrementar el porcentaje de degradación de fenol.

Tabla 12. Predicciones para el aumento del %DF (Statgraphics 5.1).

Conductividad (mS/cm)	pH	Concentración inicial (ppm)	Predicción % Degradación fenol
4	8.25	1200	65
5	8.3359	1102.59	83.1706
6	8.5142	1020.48	94.3911
7	9.0008	959.9	100

En la tabla 12 se puede apreciar que las variaciones realizadas por el software para el parámetro conductividad se aumento 1 mS/cm gradualmente y según esta predicción se puede alcanzar un valor máximo de degradación de fenol a una conductividad de 7 mS/Cm, a pH de 9 y a una concentración inicial de 959.9 ppm.

5.2 DEGRADACIÓN DE FENOL, DQO Y COT CON LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN

Con el fin de evaluar las cinéticas de degradación de fenol se utilizaron las condiciones óptimas calculadas por el software estadístico, manteniendo constante el volumen de muestra en 200 ml, distancia entre electrodos de 0.5 cm, agitación de 200 rpm, 15 voltios, tiempo de reacción 4 horas y la relación área/volumen. Variando la concentración inicial de fenol a 1189.8 ppm.

5.2.1 Cinética de degradación con las condiciones óptimas: Para realizar el estudio cinético se decidió evaluar el comportamiento de la electro-oxidación bajo las condiciones óptimas establecidas, manteniendo constantes los

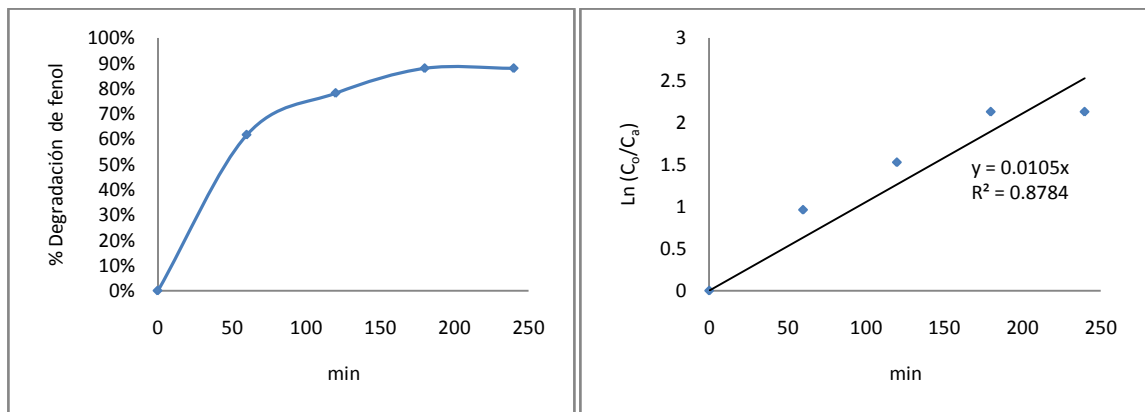
parámetros ya mencionados, con el fin de evaluar la degradación de fenol, DQO, DBO₅ y COT a través del tiempo.

5.2.1.1 Cinética de la degradación de fenol: En la Tabla 13 y la figura 15a se presentan los valores de porcentaje de degradación de fenol en el tiempo.

Tabla 13. Variación de la concentración de fenol en el tiempo

Tiempo (min)	Fenol (ppm)	%DF
0	1189.8196	0.00%
60	454.9328	61.76%
120	258.4516	78.28%
180	141.5776	88.10%
240	141.5776	88.10%

Figura 15. Cinética de la degradación de fenol



(a)

(b)

La Tabla 13 y la Figura 15a, muestran como a medida que transcurre el tiempo, se obtiene un mayor porcentaje de degradación de fenol, hasta alcanzar un porcentaje máximo de degradación del 88.10% a los 180 minutos, permaneciendo constante hasta los 240. Se puede observar que se presenta un alto porcentaje de degradación durante la primera hora de reacción, comparado con los otros tiempos, en los cuales el porcentaje de degradación aumenta de manera menos

acelerada, esto se debe a que, durante los primeros 60 minutos, se da la disolución del ánodo y la formación de radicales hidroxilo los cuales son altamente oxidantes reaccionando con el fenol, bajo unas condiciones de transporte de masa y transferencia de electrones, alcanzando una degradación del 61.76%, pero a medida que transcurre el tiempo de reacción se acumulan burbujas de O₂ y H₂ en los electrodos, las cuales incrementan la resistencia de la solución haciendo que la degradación sea un poco más lenta (Mollah, 2001; Mollah, 2004; Holt, 2005; Zumdahl, 2000; Hurley y Masterton, 1997)

Con el fin de predecir el comportamiento del proceso y simular el efecto de la variación de las condiciones de operación, los datos se ajustaron a un modelo cinético, determinando así, el orden de la reacción de acuerdo a la mejor correlación calculada por dicho modelo.

La cinética de degradación de fenol que mejor se ajusta para la muestra es la de primer orden, una vez evaluados fueron ajustados los modelos de orden cero, primer y segundo orden, como se puede apreciar en la Figura 15b.

Cinética de primer orden (Levenspiel, 1999)

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (8)$$

Luego integrando se obtiene:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (9)$$

En donde

C , es la concentración en el tiempo

C_0 , es la concentración inicial

t , es el tiempo

k , es la constante cinética de reacción

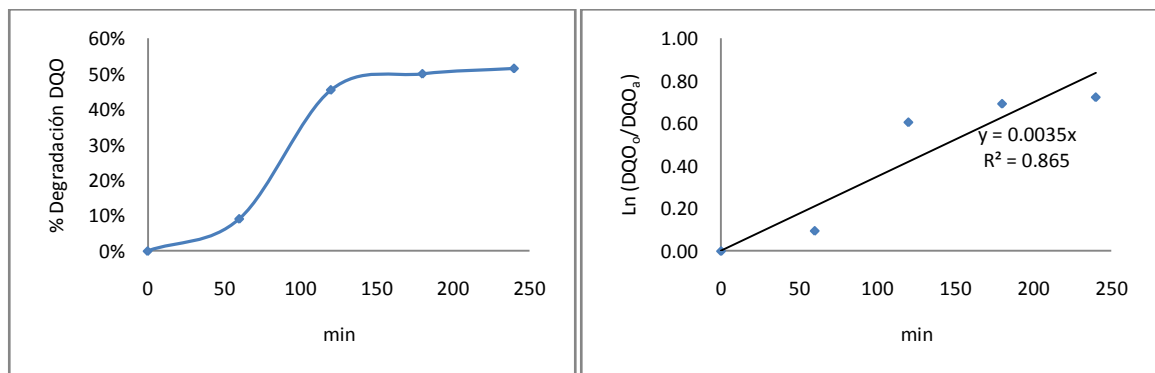
De la relación obtenida anteriormente se puede deducir, que si la reacción mantiene el mismo comportamiento, el objetivo final de reducir hasta 0.2 ppm de fenol se lograría a los 14.5 horas aproximadamente, teniendo en cuenta que la constante cinética de la reacción es de 0.010 min^{-1} ; esto se haría para cumplir la legislación colombiana ambiental que permite 0.2 ppm de fenol en las aguas residuales vertidas (MIN AMBIENTE; Decreto 1594,1984).

5.2.1.2 Cinética de degradación de la Demanda Química de Oxígeno: La DQO es una medida de la cantidad de oxígeno utilizado en la oxidación química de la materia orgánica e inorgánica presente en el agua residual (Moreno-Casillas *et al*, 2007)

Tabla 14. Variación de la DQO en el tiempo

Tiempo (min)	DQO (mg/L)	% D-DQO
0	3300	0.00%
60	3000	9.09%
120	1800	45.45%
180	1650	50.00%
240	1600	51.52%

Figura 16. Cinética de la degradación de la DQO



(a)

(b)

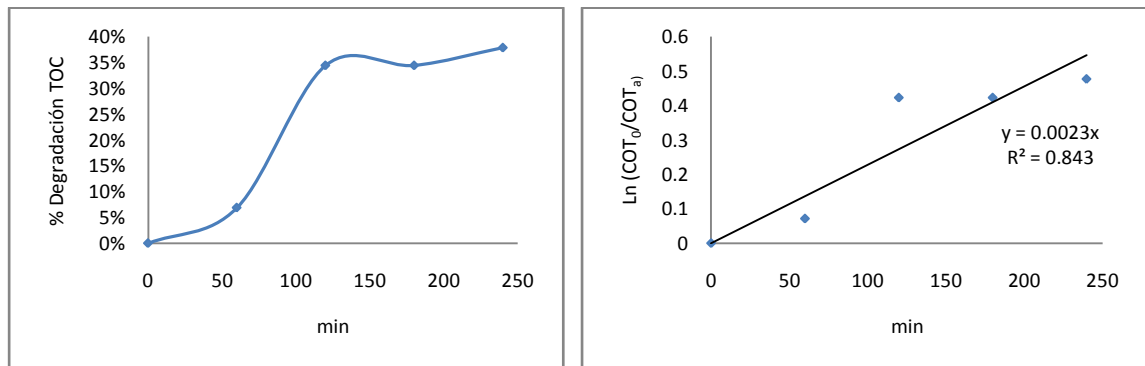
En la Tabla 14 y la Figura 16a, se puede apreciar cómo, a medida que transcurre el tiempo, se obtiene un mayor porcentaje de degradación de la demanda química de oxígeno, hasta llegar a un porcentaje máximo de degradación de 51.52% a las cuatro horas de tratamiento. La cinética de degradación de la demanda química de oxígeno que mejor se ajusta para la muestra diluida es de primer orden, como se puede apreciar en la Figura 16b. La legislación colombiana ambiental exige la remoción del 80% de la carga orgánica vertida. Para esta muestra se exigiría la remoción de 2640 ppm de DQO por lo cual, basándose en la cinética anterior con una constante de 0.0035 min^{-1} se lograría dicha degradación en 7.66 horas y se vertería el 20% equivalente a una concentración de 660 ppm.

5.2.1.3 Cinética del Carbono Orgánico Total (COT): El COT (Carbono Orgánico Total) es uno de los parámetros empleados para conocer el grado de contaminación orgánica del agua, midiendo la mineralización de la materia presente (conversión del material orgánico a CO_2 y agua) (Marques *et al*, 2008). En la Tabla 15. Se presentan los valores de % de degradación del COT en el tiempo con el propósito de evaluar el desarrollo de la reacción con las condiciones óptimas definidas por el diseño de experimentos; En la tabla 15 se puede observar el comportamiento de la degradación de la COT en el tiempo de reacción.

Tabla 15. Variación de la concentración de COT en el tiempo

Tiempo (min)	COT (mg/L)	% D-COT
0	1450	0.00%
60	1350	6.90%
120	950	34.48%
180	950	34.48%
240	900	37.93%

Figura 17. Cinética de la degradación del COT



(a)

(b)

En la Tabla 15 y la figura 17a se puede apreciar como disminuye en el tiempo la concentración de COT en el agua residual tratada, llegando a un porcentaje máximo de degradación del 37.93% a los 240 minutos. Los porcentajes de degradación mayores se dan en los primeros 120 minutos de reacción, a partir de este tiempo disminuye la velocidad de degradación, esto puede ocurrir debido al tipo de electrodo utilizado (grafito) el cual estaría promoviendo la formación de productos intermedios y por la disminución en la producción de radicales hidroxilo que son los responsables de la reacción (Feng y Li, 2003). Como se puede apreciar en la figura 17b; en donde la constante cinética es 0.002 ppm/min se puede lograr la mineralización del 80% del COT en 13.41 horas, es decir, una concentración final de 290 ppm la cual es igual al 20% de COT permitido en el agua a verter.

5.2.1.4 Análisis de biodegradabilidad de la muestra: La biodegradabilidad está asociada a la oxidación de la materia orgánica por acción de organismos vivos ya sea con o sin oxígeno. La fracción de biodegradabilidad es un indicador de si la o las sustancias a degradar son fácilmente biodegradables o no, además es útil en la selección del tipo de tratamiento a utilizar para un agua residual en particular. Los valores de la relación DBO_5/DQO en aguas residuales no tratadas oscilan entre 0.3 y 0.8. Si la relación DBO_5/DQO es mayor que 0.5 se

considera que esta agua es fácilmente tratable por métodos biológicos. Si la relación es menor a 0.3 se considera que el residuo puede tener componentes tóxicos o requiere microorganismos aclimatados para su tratamiento. Las aguas con relaciones entre 0.3 y 0.5 por lo general tienen un tratamiento preliminar o una sedimentación primaria (Crites y Tchobanoglous, 2000).

En la Tabla 16. Se muestra la fracción de biodegradabilidad de la solución antes y después de 240 minutos de tratamiento, lo que indica que la biodegradabilidad de la muestra aumenta un 13.1% con respecto a la muestra inicial, aunque este valor (0.328) no está dentro del intervalo donde las aguas residuales pueden ser tratadas por medios biológicos (Crites y Tchobanoglous, 2000).

Tabla 16. Datos de biodegradabilidad de la muestra

Tiempo (min)	DQO	DBO ₅	DBO ₅ /DQO
0	3300	957	0.290
240	1600	525	0.328

5.3 MEJORAMIENTO DE LA ELECTRO-OXIDACIÓN CON LA AYUDA DE AGENTES OXIDANTES

En una definición, el oxidante recibe electrones de un reactivo. En este contexto, el oxidante se denomina aceptor de electrones, en otra acepción más coloquial, el oxidante transfiere átomos de oxígeno al sustrato. Este puede ser descrito como un agente oxigenante o un agente de transferencia de átomos de oxígeno. Algunos de los oxidantes más importantes son: el anión permanganato MnO_4^- , el anión persulfato $S_2O_8^-$ y el peróxido de hidrógeno H_2O_2 . Nótese que todos estos compuestos son óxidos, más concretamente polióxidos. En algunos casos, estos óxidos pueden utilizarse como aceptores de electrones, como en la reacción de conversión de permanganato MnO_4^- a manganato MnO_4^{2-} (Pimentel *et al*, 2008).

Con los diferentes oxidantes (tres de ellos) o agentes de oxidación se realizaron ensayos para comprobar el aumento de la eficiencia de la reacción por medio de la adición de los mismos, lo cual coincide con lo reportado en la literatura en donde se explica que el uso de agentes oxidantes incrementa la producción de radicales hidroxilo libres lo que permite que la velocidad de degradación del contaminante orgánico aumente en gran medida (Pimentel *et al*, 2008).

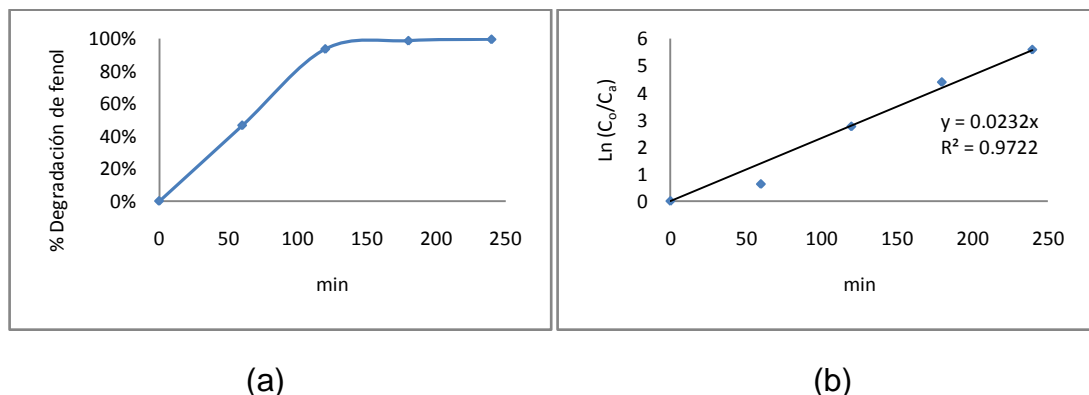
5.3.1 Electro-oxidación con permanganato de potasio (KMnO₄): Para este experimento se realizó el procedimiento empleado en la electro-oxidación como se mencionó anteriormente, pero con la adición de este agente oxidante a la solución inicial de la muestra tratada en el tiempo. La cantidad del oxidante adicionado fue de 0.5 g/L.

5.3.1.1 Cinética de degradación de fenol con KMnO₄: En la tabla 17 se muestra como fue el comportamiento de degradación de fenol con la adición del agente oxidante en el tiempo de reacción.

Tabla 17. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con KMnO₄

Tiempo (min)	Fenol (ppm)	%DF
0	1138.9024	0.00%
60	607.5636	46.65%
120	71.8156	93.69%
180	13.892	98.78%
240	4.1676	99.63%

Figura 18. Cinética degradación de fenol con KMnO_4



La Tabla 17 y la Figura 18a, muestran como a medida que transcurre el tiempo, se obtiene un mayor porcentaje de degradación de fenol, hasta alcanzar un porcentaje máximo de degradación del 99.63% a los 240 minutos, con las condiciones óptimas de operación encontradas. Se puede observar que se presenta un alto porcentaje de degradación luego de las primeras dos horas de reacción, comparado con los resultados obtenidos por medio del proceso de electro-oxidación sin la adición del oxidante; en este caso con el KMnO_4 se alcanzan mayores valores de degradación, lo que comprueba que el uso de estos catalizadores mejora la eficiencia de la reacción (Bravo *et al*, 1998). En la figura 18b se puede apreciar que la cinética de reacción es de primer orden, en donde se podría alcanzar las 0.2 ppm de fenol establecidas por la legislación en un tiempo de 6.27 horas, teniendo en cuenta que la constante cinética de la reacción es de 0.023 min^{-1} . Paralelamente se realizó un ensayo donde la muestra fue expuesta a las mismas condiciones anteriormente mencionadas pero sin emplear electricidad, es decir, solo se usó el agente oxidante como fuente de tratamiento del fenol; en este ensayo la concentración inicial de fenol permaneció invariable.

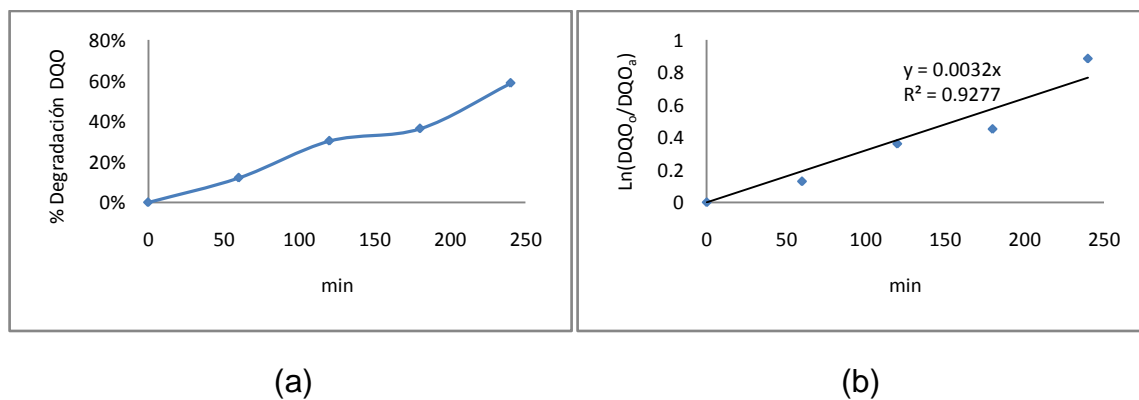
Este experimento mostró que hay una sinergia entre el proceso de electro-oxidación y la utilización de un oxidante, debido a que el tiempo de degradación de fenol para obtener una concentración de fenol de 0.2 ppm se reduce en un 18.2%.

5.3.1.2 Cinética de degradación de la DQO con $KMnO_4$: Los resultados de la degradación de la demanda química de oxígeno con el uso de permanganato de potasio como agente oxidante son presentados en la tabla 18.

Tabla 18. Variación de la concentración de DQO en el tiempo con $KMnO_4$

Tiempo (min)	DQO (mg/L)	%D-DQO
0	3300	0.00%
60	2900	12.12%
120	2300	30.30%
180	2100	36.36%
240	1360	58.79%

Figura 19. Cinética degradación de DQO con $KMnO_4$



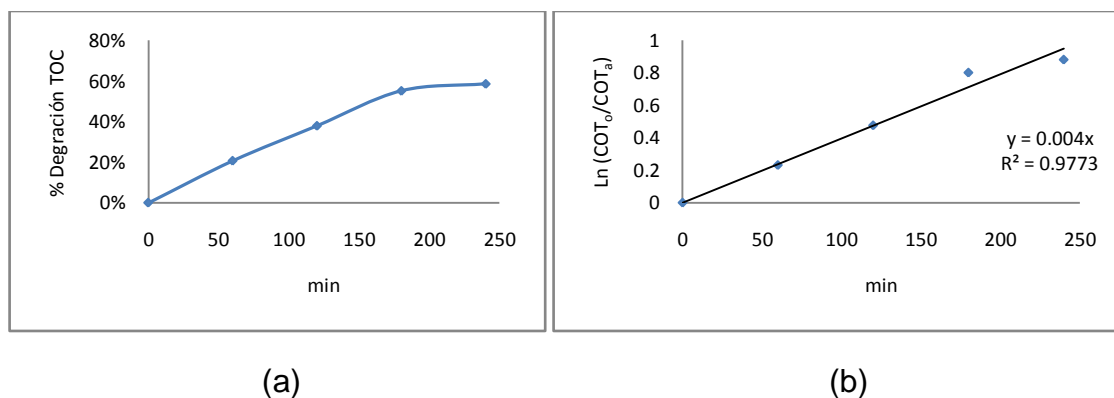
En la Tabla 18 y la Figura 19a, se puede apreciar como a medida que transcurre el tiempo, se alcanza un porcentaje de degradación de la demanda química de oxígeno de un 58.79% a las cuatro horas de tratamiento, el cual presenta un incremento comparado con la electro-oxidación. En la figura 19b se observa que la constante cinética para la reacción de primer orden es de 0.003 min^{-1} , en donde muestra que la degradación de la DQO se podría alcanzar en las 8.94 horas de proceso, resultado similar al obtenido al realizar el proceso electroquímico sin la adición de ningún agente oxidante.

5.3.1.3 Cinética de degradación de la COT con KMnO_4 : En la tabla 19, se puede encontrar los datos de la degradación del carbono orgánico total durante el tiempo del tratamiento.

Tabla 19. Variación de la concentración de COT en el tiempo con KMnO_4

Tiempo (min)	COT (mg/L)	%D-COT
0	1450	0.00%
60	1150	20.69%
120	900	37.93%
180	650	55.17%
240	600	58.62%

Figura 20. Cinética degradación del COT con KMnO_4



En la Tabla 19 y la figura 20a se puede observar como disminuye con el tiempo la concentración de COT en el agua residual tratada, llegando a un porcentaje máximo de degradación del 58.62% a los 240 minutos. Los porcentajes de degradación mayores se dan luego de los 120 minutos de reacción, además se puede apreciar en la figura 20b que se podría alcanzar la degradación requerida en un tiempo de 6.71 horas con una constante cinética de 0.004 min^{-1} , resultado muy diferente al tiempo requerido por la electro-oxidación, el cual es de 13.41 horas de reacción, disminuyéndose en un 46% el tiempo de operación. Esto se da

gracias a que el KMnO_4 se utiliza como un aceptor de electrones y así se facilita la oxidación.

5.3.1.4 Análisis de biodegradabilidad con KMnO_4 : En la Tabla 20. Se muestra la fracción de biodegradabilidad de la solución antes y después de 240 minutos de tratamiento, lo que indica que la biodegradabilidad de la muestra aumenta un 45.2% con respecto a la muestra inicial. Esto implica que el tratamiento realizado logra en cierta medida la recuperación de esta agua residual, comparado con los resultados obtenidos por medio de la electro-oxidación, sin catalizador, en el cual se alcanza un 13.1% de biodegradabilidad. El valor obtenido con la utilización de este catalizador está por encima del punto medio del intervalo de biodegradabilidad donde se considera que el agua puede tratarse por métodos biológicos (0.3 – 0.5), lo cual permite tomar este catalizador como una opción efectiva en el tratamiento de dichas aguas basado en el análisis de biodegradabilidad.

Tabla 20. Datos de biodegradabilidad de la muestra con KMnO_4

Tiempo (min)	DQO	DBO ₅	DBO/DQO
0	3300	957	0.290
240	1360	572.56	0.421

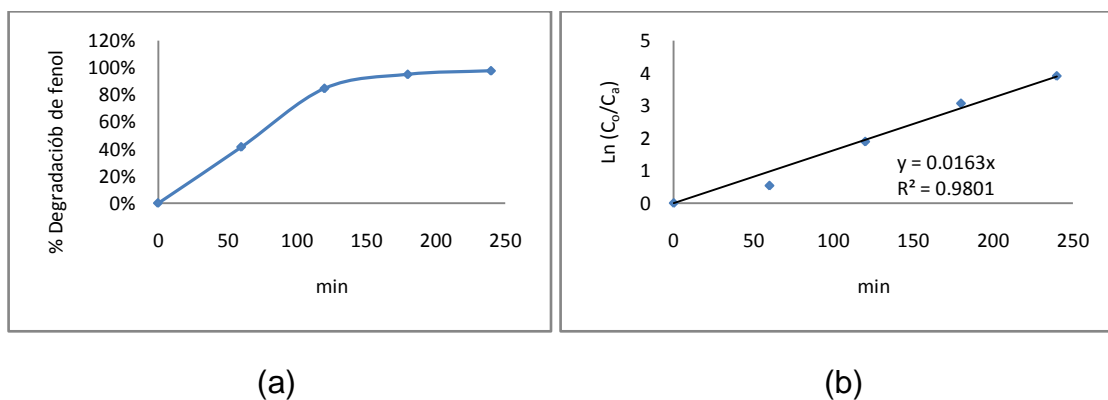
5.3.2 Electro-oxidación con persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$): Para realizar este experimento se realizó el procedimiento empleado en la electro-oxidación como se menciona anteriormente, pero con la adición de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a la solución inicial en el tiempo cero de la muestra tratada. La cantidad del oxidante adicionado fue 0.2 g/L.

5.3.2.1 Cinética de degradación de fenol con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: En la tabla 21 se muestra el comportamiento de la degradación de fenol con la adición del agente oxidante en el tiempo de reacción.

Tabla 21. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Tiempo (min)	Fenol (ppm)	%DF
0	1193.1416	0.00%
60	696.6536	41.61%
120	179.0256	85.00%
180	55.0244	95.39%
240	23.6164	98.02%

Figura 21. Cinética degradación de fenol con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$



En la Tabla 21 y la Figura 21a, se puede apreciar que al emplear este catalizador en el proceso, se alcanza un porcentaje de degradación de fenol del 98.02% a los 240 minutos de reacción; la degradación es creciente durante este periodo de tiempo. Comparando dichos resultados con los alcanzados en el proceso sin catalizador, hay un incremento del 10% de degradación, lo que indica que se aumenta la eficiencia de la reacción. Esto se da gracias a la sinergia que se presenta entre el proceso de electro-oxidación con la adición de este agente oxidante; se da por la generación de radicales hidroxilo que favorecen la reacción. Se comprobó esto con la realización de un ensayo con el agente oxidante sin el uso de electricidad, en el cual la concentración de fenol no varió con el tiempo. En la figura 21b se aprecia que la cinética de reacción es de primer orden, en donde se alcanzarían las 0.2 ppm de fenol establecidas por la legislación Nacional en un

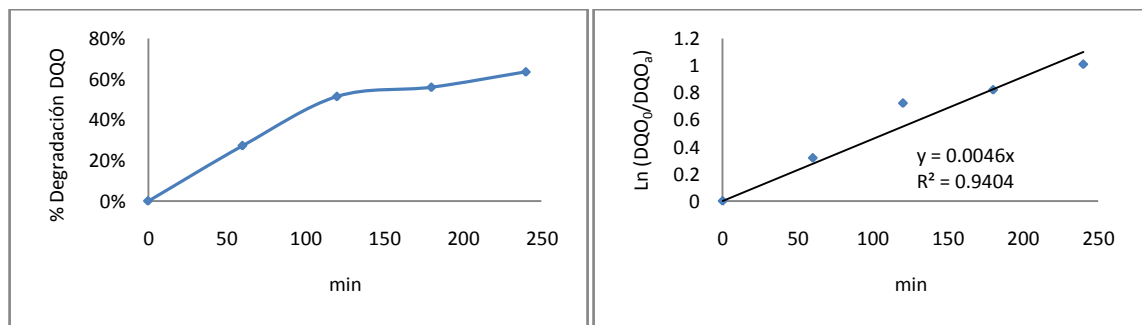
tiempo de 9.05 horas, teniendo en cuenta que la constante cinética de la reacción es de 0.016 min^{-1} , alcanzando una diferencia de 5.45 horas comparado con el resultado obtenido por medio de la electro-oxidación sin catalizador.

5.3.2.2 Cinética de degradación de DQO con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: Los resultados de la degradación de la demanda química de oxígeno con el uso de persulfato de sodio como agente oxidante son presentados en la tabla 22.

Tabla 22. Variación de la concentración de DQO con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Tiempo (min)	DQO (mg/L)	%D-DQO
0	3300	0.00%
60	2400	27.27%
120	1600	51.52%
180	1450	56.06%
240	1200	63.64%

Figura 22. Cinética degradación de DQO con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$



(a)

(b)

Como se puede apreciar en la Tabla 22 y la Figura 22a, se alcanza un porcentaje de degradación de la demanda química de oxígeno de 63.64% a los 240 minutos de reacción, resultados mejores que los obtenidos por medio de electro-oxidación en el cual alcanza un porcentaje de degradación de 51.52%. Esto se da por la alta producción de oxígeno en el proceso ayudado por la adición del catalizador. En la

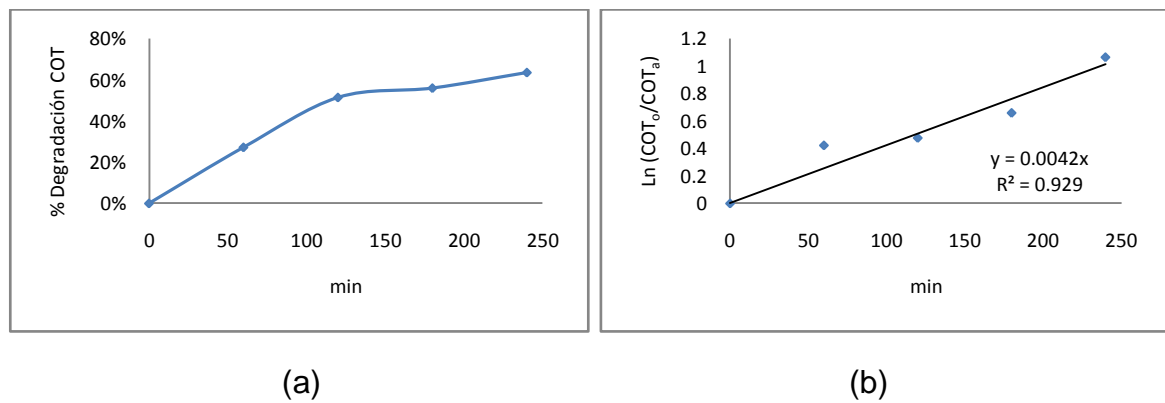
figura 22b se observa que la constante cinética para la reacción es de primer orden es de 0.004 min^{-1} , en donde se muestra que la degradación del 80% de la DQO se podría alcanzar a las 6.71 horas de proceso, disminuyendo así dos horas de reacción en comparación con el tratamiento de electro-oxidación.

5.3.2.3 Cinética de degradación de COT con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: En la tabla 23, se encuentran los datos de la degradación del carbono orgánico total durante el tiempo del tratamiento.

Tabla 23. Variación de la concentración de COT con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Tiempo (min)	COT (mg/L)	%D-COT
0	1450	0.00%
60	950	34.48%
120	900	37.93%
180	750	48.28%
240	500	65.52%

Figura 23. Cinética degradación del COT con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$



En la Tabla 23 y la Figura 23a se puede observar como disminuye con el tiempo la concentración de COT en el agua residual tratada, llegando a un porcentaje máximo de degradación del 65.52% a los 240 minutos. En la figura 23b se puede apreciar que la degradación requerida se podría alcanzar en un tiempo de 6.71

horas con una constante cinética de 0.004 min^{-1} en una reacción de primer orden. Se disminuye el tiempo de degradación del COT en un 54% con respecto a la electro-oxidación.

5.3.2.4 Análisis de biodegradabilidad con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: En la Tabla 24. Se muestra la fracción de biodegradabilidad de la solución inicial y final luego de 240 minutos de tratamiento, lo que muestra que la biodegradabilidad de la solución aumenta un 114.8% con respecto a la muestra inicial, esto implica que el tratamiento realizado logra en gran medida la recuperación de esta agua residual. El valor obtenido con la utilización de este catalizador está por encima del intervalo de biodegradabilidad, donde se considera que el agua puede tratarse por métodos biológicos (0.3 – 0.5), lo cual nos permite afirmar que este agente oxidante es adecuado como parte del sistema del proceso previo al tratamiento biológico.

Tabla 24. Datos de biodegradabilidad de la muestra con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Tiempo (min)	DQO	DBO ₅	DBO/DQO
0	3300	957	0.290
240	1200	747	0.623

5.3.3 Electro-oxidación con reactivo Fenton: Para este experimento se realizó el procedimiento empleado en la electro-oxidación como se mencionó anteriormente, pero con la adición del reactivo Fenton a la solución inicial de la muestra tratada, en el tiempo cero. La cantidad del oxidante adicionado fue 1.1 g/L de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 4 ml/L de peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

5.3.3.1 Cinética de degradación de fenol con reactivo Fenton: En la tabla 25 se muestra como fue el comportamiento de degradación de fenol con la adición del agente oxidante en el tiempo de reacción

Tabla 25. Variación de la concentración de fenol con reactivo Fenton

Tiempo (min)	Fenol (ppm)	%DF
0	1138.9024	0.00%
60	8.8788	99.22%
120	1.7516	99.85%
180	0.9664	99.92%
240	0.604	99.95%

Al ajustar los datos, se determina que la mejor correlación la presenta la cinética de segundo orden como se puede apreciar en la figura 24b.

Cinética de segundo orden (Levenspiel, 1999)

$$-r_A = K_A * C_A^2 \quad (10)$$

Integrando,

$$\frac{1}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{A0}} \quad (11)$$

En donde,

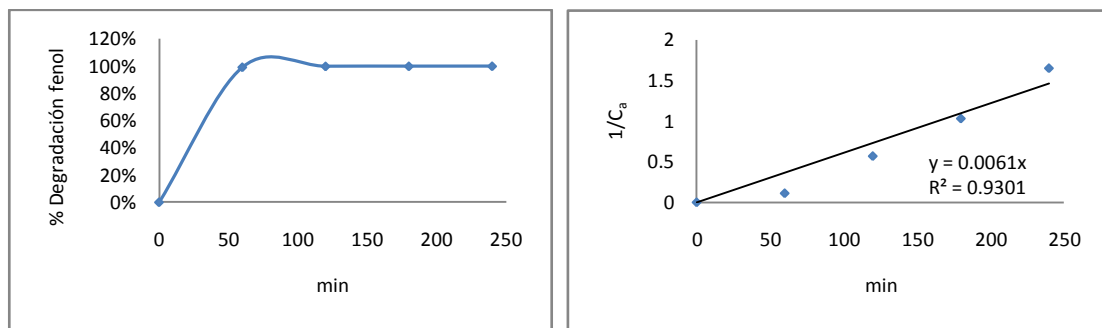
C_A , es la concentración del componente A

C_{A0} , es la concentración inicial del componente A

t , es el tiempo

k , es la constante cinética de reacción

Figura 24. Cinética degradación de fenol con reactivo Fenton



(a)

(b)

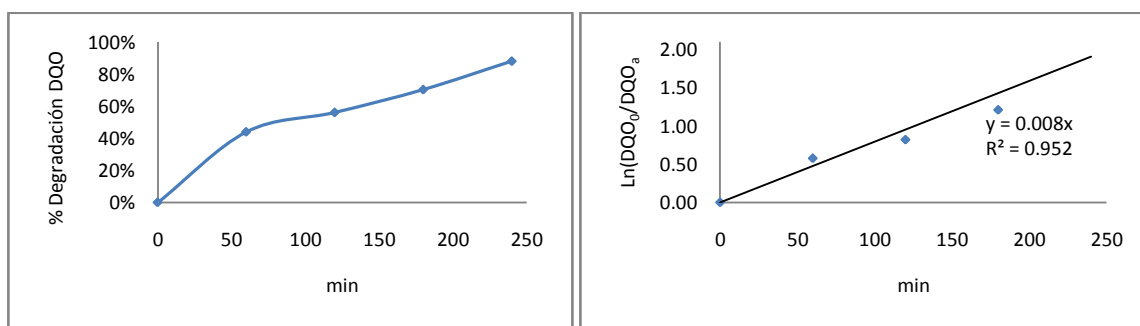
La Tabla 25 y la Figura 24a, muestran como a medida que transcurre el tiempo, se obtiene un mayor porcentaje de degradación de fenol, alcanzando un valor de 99.95% de degradación a los 240 minutos, con las condiciones óptimas de operación encontradas. Se puede observar que se presenta un alto valor de degradación luego de la primera hora de reacción, comparado con los resultados obtenidos por medio del proceso de electro-oxidación sin catalizador. Esto es debido a que el H_2O_2 y el Fe^{2+} del medio reaccionan conduciendo a la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ según la reacción número 3 en el medio, lo que contribuye a la degradación de los compuestos intermediarios formados, es decir, se presenta un efecto sinérgico (Araña *et al*, 2001). En la figura 24b se puede apreciar que la cinética de reacción es de segundo orden, en donde se podría alcanzar las 0.2 ppm de fenol establecidas por la legislación en un tiempo de 5.4 horas, teniendo en cuenta que la constante cinética de la reacción es de 0.006 min^{-1} .

5.3.3.2 Cinética de degradación de DQO con reactivo Fenton: Los resultados de la degradación de la demanda química de oxígeno con el uso de reactivo Fenton como agente oxidante son presentados en la tabla 26.

Tabla 26. Variación de la concentración de DQO con reactivo Fenton

Tiempo (min)	DQO (mg/L)	%D-DQO
0	3300	0.00%
60	1850	43.94%
120	1450	56.06%
180	980	70.30%
240	396	88.00%

Figura 25. Cinética degradación de DQO con reactivo Fenton



(a)

(b)

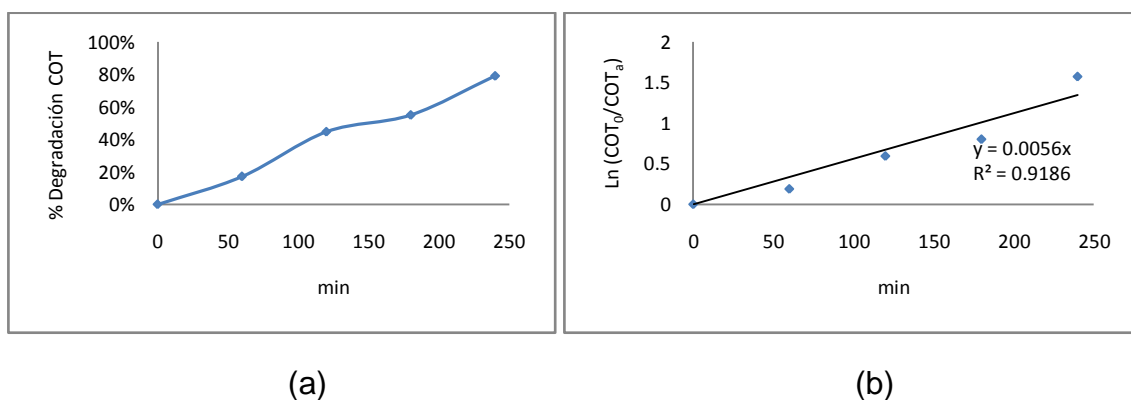
Como se puede apreciar en la Tabla 26 y la Figura 25a, se alcanza un porcentaje de degradación de la DQO de 88% a los 240 minutos de reacción. En la figura 25b se observa que la constante cinética para la reacción de primer orden es de 0.008 min^{-1} ; en donde disminuyo el tiempo de tratamiento comparado con la electro-oxidación; por el aumento en la generación de los radicales hidroxilo, los cuales destruyen la materia orgánica (Flox *et al*, 2006). En este proceso se alcanzó un valor mayor de degradación de DQO al permitido por la legislación ambiental de vertimientos.

5.3.3.3 Cinética de degradación de COT con reactivo Fenton: En la tabla 27, se encuentran los datos de la degradación del carbono orgánico total durante el tiempo del tratamiento.

Tabla 27. Variación de la concentración del COT con reactivo Fenton

Tiempo (min)	COT (mg/L)	%D-COT
0	1450	0.00%
60	1200	17.24%
120	800	44.83%
180	650	55.17%
240	300	79.31%

Figura 26. Cinética degradación del COT con reactivo Fenton



En la Tabla 27 y la figura 26a se puede observar como disminuye con el tiempo la concentración de COT en el agua residual tratada, llegando a un porcentaje máximo de degradación del 79.31% a los 240 minutos. En la figura 26b se puede apreciar que la degradación requerida se podría alcanzar en un tiempo de 5.36 horas con una constante cinética de 0.005 min^{-1} para una reacción de primer orden.

Al utilizar el reactivo Fenton como agente oxidante, se puede apreciar que aumenta la eficiencia de la degradación de fenol, DQO y COT. Con este agente oxidante se alcanzan los valores máximos de degradación de estos parámetros, en comparación con los otros dos agentes oxidantes utilizados y la electro-oxidación directa.

5.3.3.4 Análisis de biodegradabilidad con reactivo Fenton: Como se puede apreciar en la Tabla 28. Se muestra la fracción de biodegradabilidad de la solución inicial y final luego de 240 minutos de tratamiento, en donde la biodegradabilidad de la solución aumenta un 225.17% con respecto al valor inicial. Esto implica que el tratamiento realizado logra en alta medida la recuperación de esta agua residual, haciéndola altamente biodegradable por métodos biológicos posteriores, sin la previa adaptación de microorganismos.

Tabla 28. Datos de biodegradabilidad de la muestra con reactivo Fenton

Tiempo (min)	DQO	DBO ₅	DBO/DQO
0	3300	957	0.290
240	396	373.5	0.943

5.4 MECANISMOS DE OXIDACIÓN DEL FENOL

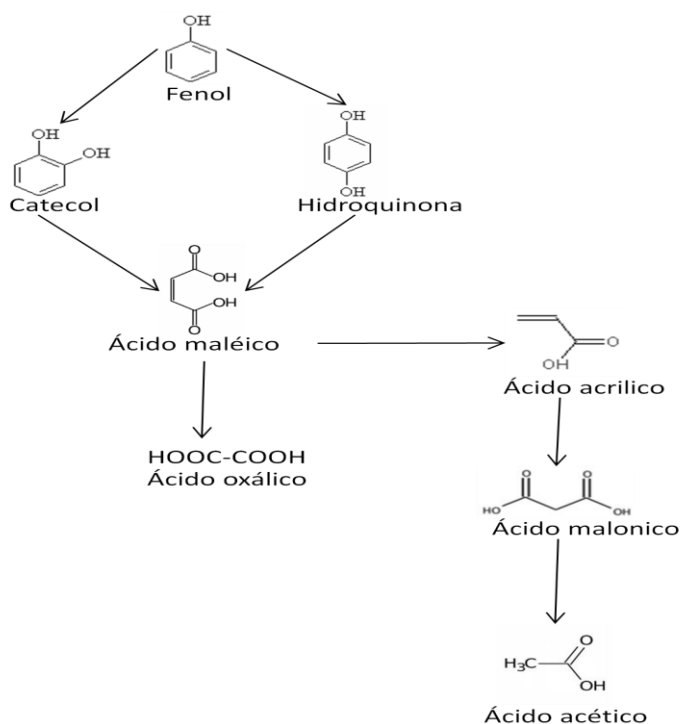
El mecanismo por el que transcurren las reacciones de oxidación, parece establecido que es por radicales libres. Los óxidos metálicos son capaces de iniciar la formación de estos radicales libres, que pueden ser tanto de un grupo fenólico como de un hidroxilo. La oxidación del grupo aromático puede comenzar por la activación de la molécula de oxígeno o de la molécula de hidrocarburo y el oxígeno puede participar en la reacción como una especie adsorbida en la superficie del catalizador o desde la estructura del óxido metálico. Los radicales libres, que se forman en la superficie del catalizador, se propagan de forma homogénea y terminan de forma homogénea o heterogénea. Este mecanismo de propagación por radicales libres explica también la gran influencia que tiene el pH en la oxidación de fenol (García-Ochoa y Santos, 2001; Dai *et al*, 2008).

Se forma una gran variedad de compuestos intermedios en la oxidación de fenol, debido a una oxidación parcial, entre ellos, los observados mayoritariamente son:

catecol, hidroquinona, benzoquinona, ácidos maléico, oxálico, acético, etc. Parece que los intermedios de tipo bencenodiol o quinonas, una vez formados, se transforman rápidamente a compuestos de bajo peso molecular, siendo los ácidos los más refractarios a la oxidación total, a CO_2 (García-Ochoa y Santos, 2001; Dai *et al*, 2008).

En la figura 26 se puede observar el mecanismo de oxidación para el fenol, donde aparecen los compuestos intermedios hasta llegar a su oxidación final a CO_2 .

Figura 26. Mecanismo de oxidación del fenol



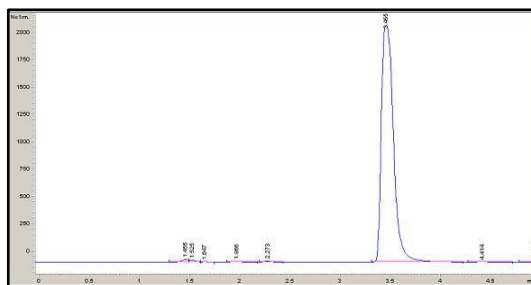
En la figura 26 se determinó el propio mecanismo de oxidación de acuerdo a lo obtenido experimentalmente, de igual manera, coincide con el mecanismo presentado por autores como García-Ochoa y Santos, 2001.

Para conocer la evolución de la composición química de la solución tratada, la cinética de descomposición del fenol y de los subproductos formados en el proceso de oxidación se empleó la cromatografía líquida, HPLC. Para la

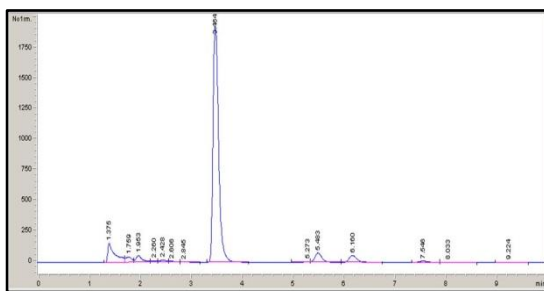
identificación de cada uno de los compuestos que aparecían en el proceso de oxidación, se inyectaron estándares de catecol, hidroquinona, ácido maléico, ácido fumárico (isómero del ácido maléico), ácido acrílico, ácido oxálico, ácido acético y ácido fórmico. El método de HPLC fue el mismo mencionado en la sección 4.2.1. En las figuras 28, 29, 30 y 31, se aprecian los cromatogramas con los respectivos compuestos identificados.

5.4.1 Degradación del fenol con electro-oxidación: En la figura 28 se muestra el cromatograma donde aparecen los picos de los compuestos formados durante el tratamiento del agua en un tiempo total de 240 minutos, por electro-oxidación directa. En donde a, b, c, d y e corresponden a los tiempos 0, 60, 120, 180 y 240 minutos de tratamiento, respectivamente.

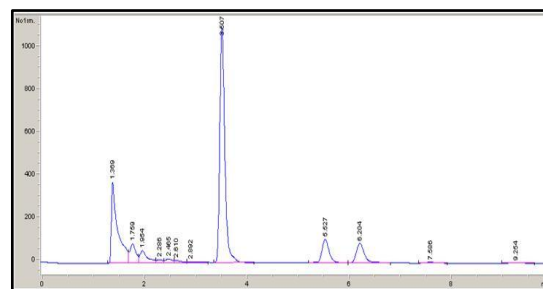
Figura 28. Mecanismo de oxidación del fenol con electro-oxidación



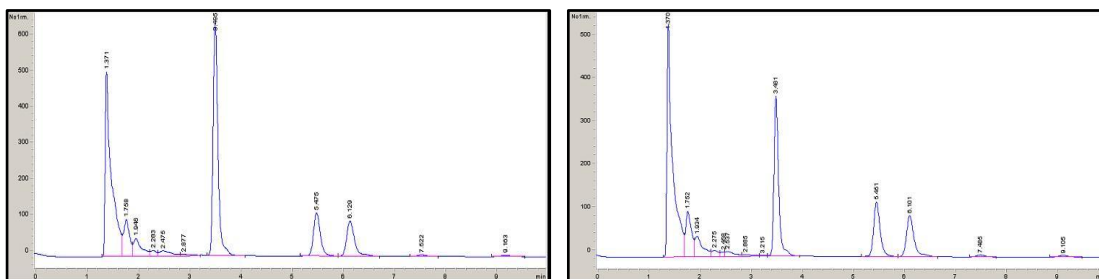
(a)



(b)



(c)



(d)

(e)

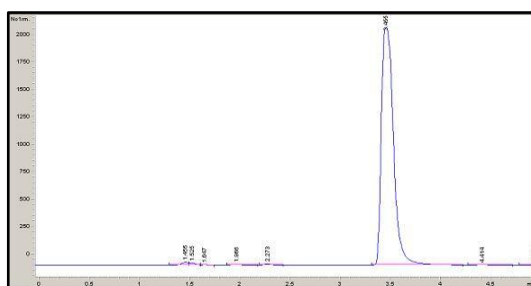
En la figura 28a se encuentra el cromatograma de la muestra inicial donde se observa el pico del fenol en un tiempo de aparición de 3.48. Observando la figura 28b se puede apreciar que comienzan a aparecer otros picos más, donde el fenol comienza su transformación a sus subproductos de oxidación. Se comienza a producir el ácido oxálico a un tiempo de 1.376 minutos. En la figura 28c continúa incrementándose el pico del ácido oxálico, comprobando que el fenol se está oxidando hasta su menor compuesto de oxidación, compuesto simple de alta biodegradabilidad $DBO_5/DQO=0.88$ (Ficha técnica Andercol S.A, 2006), también aparecen el ácido fumárico a un tiempo de 1.76 y el catecol a un tiempo de 2.61; compuestos intermedios del mecanismo de oxidación del fenol.

En la figura 28d, mientras continúa incrementándose el pico del ácido oxálico, los otros compuestos continúan con la oxidación hasta convertirse en este último. Aparece un nuevo compuesto: la hidroquinona a un tiempo de 1.946. Finalmente en la figura 28e, están los picos de los ácidos oxálico, fumárico y la hidroquinona, siendo este primero el más pronunciado. También se observa el pico del fenol altamente reducido comparado con el inicial, lo que evidencia que se alcanzó el 88% de la degradación de fenol. Estos resultados concuerdan con también los resultados obtenidos en la degradación del COT y la DQO.

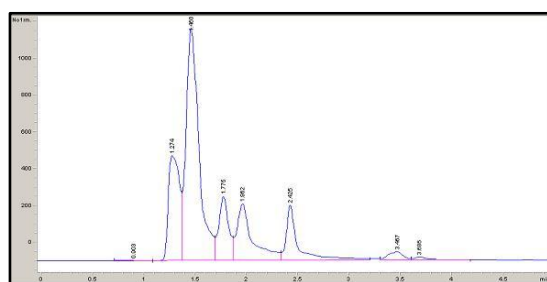
5.4.2 Degradación del fenol con electro-oxidación indirecta con reactivo Fenton (Electro-Fenton): En la figura 29 se muestra el cromatograma donde aparecen los picos de los compuestos formados durante el tratamiento en un tiempo total de 240 minutos, por electro-oxidación indirecta con reactivo

Fenton. En donde a, b, c, d y e corresponden a los tiempos 0, 60, 120, 180 y 240 minutos de tratamiento, respectivamente.

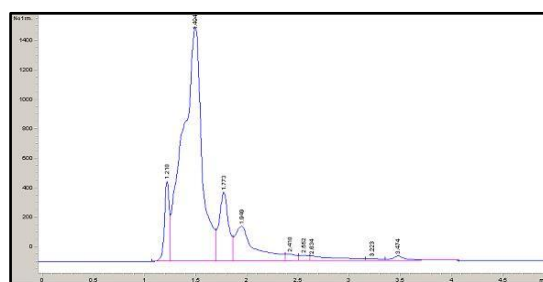
Figura 29. Mecanismo de oxidación del fenol con electro-oxidación indirecta con reactivo Fenton



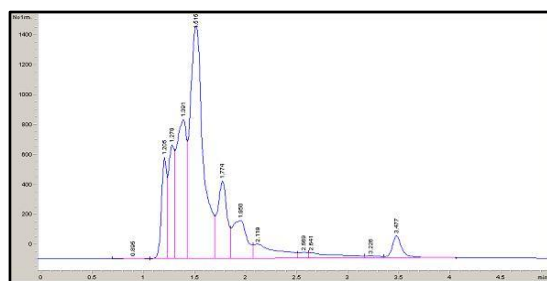
(a)



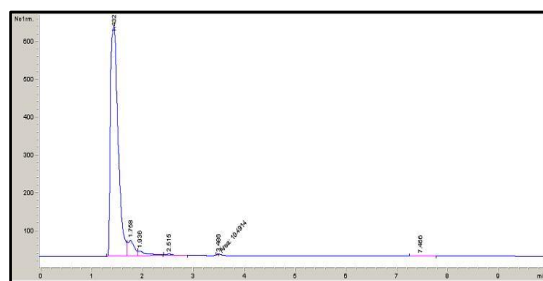
(b)



(c)



(d)



(e)

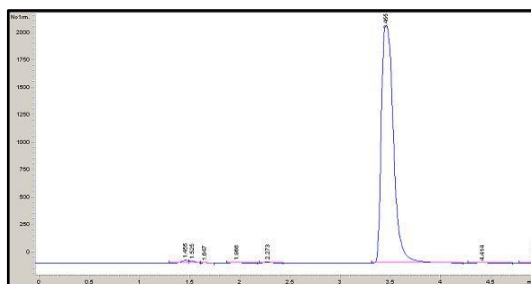
En la figura 29a se encuentra el cromatograma de la muestra inicial donde se observa el pico del fenol con un tiempo de aparición de 3.48 minutos. Observando la figura 29b se puede apreciar que comienzan a aparecer picos más pronunciados en donde el fenol inicia su transformación a subproductos de

oxidación. Se producen los ácidos acético, oxálico, fumárico y acrílico a un tiempo de 1.27, 1.4, 1.77 y 1.96, respectivamente. También se observa la aparición del catecol a un tiempo de 2.42; además el pico del fenol disminuyó de manera significativa. En la figura 29c continúa incrementándose el pico del ácido oxálico, comprobando que el fenol se está oxidando hasta su menor compuesto de oxidación, compuesto simple de alta biodegradabilidad, $DBO_5/DQO=0.88$ (Ficha técnica Andercol S.A, 2006), continúan apareciendo los ácidos acético, fumárico y acrílico; el catecol ya se oxidó completamente.

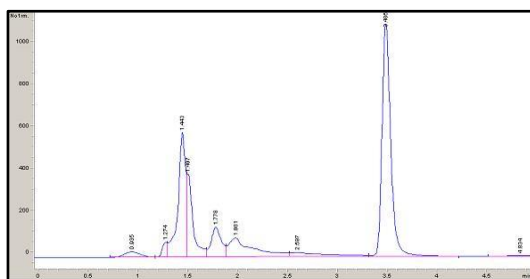
En la figura 29d, continúa incrementándose el pico del ácido oxálico, los otros compuestos continúan con la oxidación hasta convertirse en este último. Finalmente en la figura 29e, está únicamente el pico del ácido oxálico. Esto muestra la excelente oxidación del fenol a uno de sus compuestos más simples y menos tóxicos. Se evidencia que se alcanzó el 99.95% de la degradación de fenol. Estos resultados también demuestran que los resultados obtenidos en la degradación del COT y la DQO son válidos. Comparando estas gráficas con las del proceso de electro-oxidación directa, se observa que el fenol se degrada en un tiempo mucho menor al igual que los subproductos de la oxidación.

5.4.3 Degradación del fenol con electro-oxidación indirecta con permanganato de potasio: En la figura 30 se muestra el cromatograma donde aparecen los picos de los compuestos formados durante el tratamiento en un tiempo total de 240 minutos, por el método de electro-oxidación indirecta con permanganato de potasio. En donde a, b, c, d y e corresponden a los tiempos 0, 60, 120, 180 y 240 minutos de tratamiento, respectivamente.

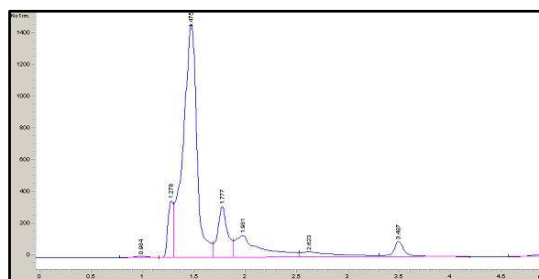
Figura 30. Mecanismo de oxidación del fenol con electro-oxidación indirecta con permanganato de potasio



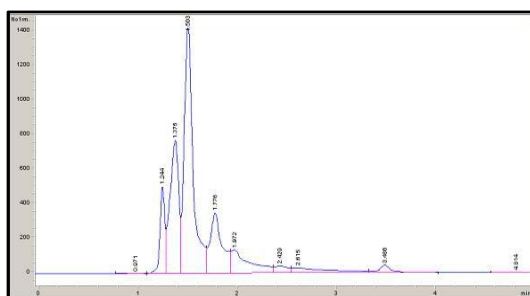
(a)



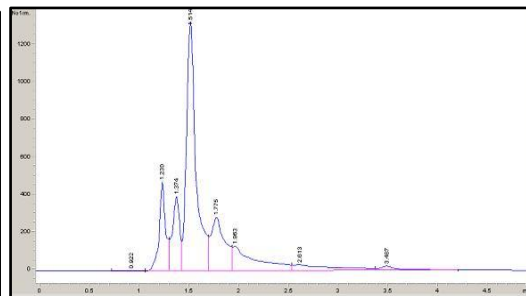
(b)



(c)



(d)



(e)

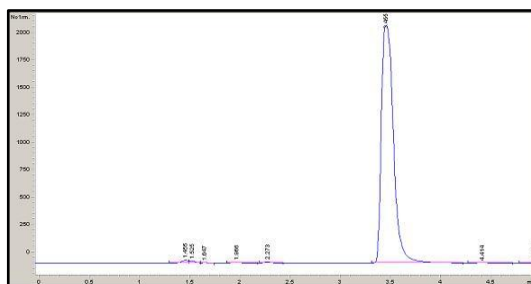
En la figura 30a se encuentra el cromatograma de la muestra inicial donde se observa el pico del fenol con un tiempo de aparición de 3.48 minutos. Se percibe en la figura 30b que comienzan a aparecer picos más acentuados en donde el fenol inicia su transformación a sus subproductos de oxidación. Se producen los ácidos acético, oxálico, fumárico y acrílico a un tiempo de 1.27, 1.4, 1.77 y 1.96 minutos, respectivamente; además el pico del fenol disminuyó con respecto al inicial. En la figura 30c continúa incrementándose el pico del ácido oxálico,

comprobando que el fenol se está oxidando hasta su menor compuesto de oxidación, compuesto simple de alta biodegradabilidad $DBO_5/DQO=0.88$ (Ficha técnica Andercol S.A, 2006), continúan apareciendo los ácidos acético, fumárico y acrílico.

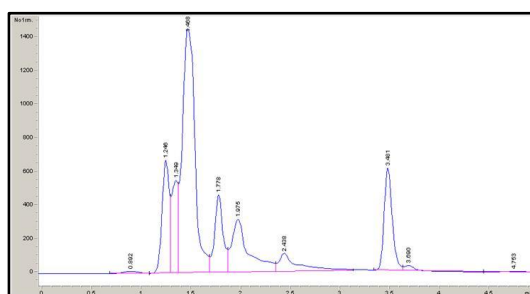
En la figura 30d, mientras continúa incrementándose el pico del ácido oxálico, los ácidos acético y fumárico continúan con su oxidación mostrando picos menos pronunciados a los del tiempo anterior, siendo beneficiosos para la degradación del fenol de estas aguas, dado que son compuestos de menor toxicidad con respecto al compuesto de interés. Finalmente en la figura 30e se observa el pico del fenol reducido a su mínima expresión con este tratamiento, lo que evidencia que se alcanzó el 99.63% de la degradación del mismo. Comparando estas gráficas con las del proceso de electro-oxidación directa, se observa que el fenol y los subproductos formados se degradan en un tiempo mucho menor de tratamiento y, en comparación con el reactivo Fenton se generan más subproductos además del ácido oxálico al final de la oxidación.

5.4.4 Degradación del fenol con electro-oxidación indirecta con persulfato de sodio: En la figura 31 se muestra el cromatograma donde aparecen los picos de los compuestos formados durante el tratamiento en un tiempo total de 240 minutos, por el método de electro-oxidación indirecta con persulfato de sodio. En donde a, b, c, d y e corresponden a los tiempos 0, 60, 120, 180 y 240 minutos de tratamiento, respectivamente.

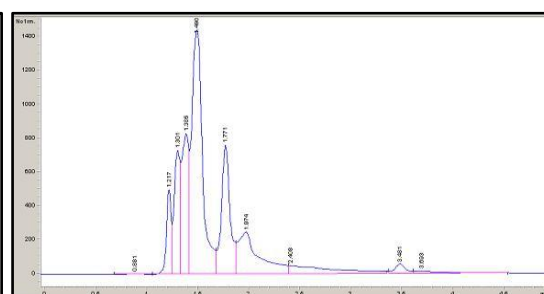
Figura 31. Mecanismo de oxidación del fenol con electro-oxidación indirecta con persulfato de sodio



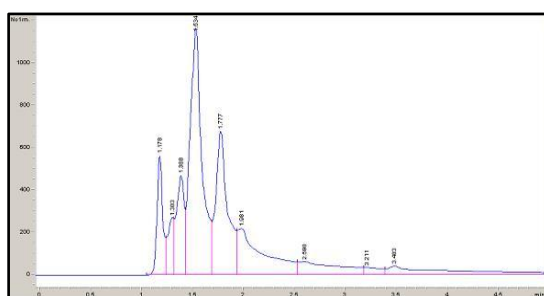
(a)



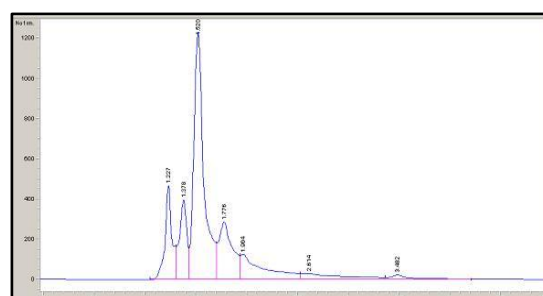
(b)



(c)



(d)



(e)

En la figura 31a se encuentra el cromatograma de la muestra inicial donde se observa solo el pico del fenol con un tiempo de aparición de 3.48 minutos. Se puede apreciar en la figura 31b que inician su aparición los subproductos de la oxidación del fenol. Se producen los ácidos acético, oxálico, fumárico y acrílico a un tiempo de 1.27, 1.4, 1.77 y 1.96, respectivamente; también aparecen el catecol y la hidroquinona a un tiempo de 2.44 y 1.97, respectivamente. Se observa que el

pico del fenol disminuye notoriamente. En la figura 31c el pico del ácido oxálico continua creciendo, comprobando que el fenol se está oxidando hasta su menor compuesto de oxidación, compuesto simple de alta biodegradabilidad $DBO_5/DQO=0.88$ (Ficha técnica Andercol S.A, 2006), permanece la aparición de todos los compuestos de la figura 30b, exceptuando el catecol, pero picos más pronunciados.

En la figura 31d, mientras continúa incrementándose el pico del ácido oxálico, los ácidos acético y fumárico continúan con su oxidación mostrando picos menos pronunciados a los del tiempo anterior, siendo beneficiosos para la degradación del fenol de estas aguas, dado que son compuestos de menor toxicidad con respecto al compuesto de interés; también aparece la hidroquinona pero a una baja concentración. Finalmente en la figura 31e aparecen los ácidos oxálico, fumárico y acético, siendo el primero el de mayor concentración. También aparece la hidroquinona pero a una muy baja concentración. Se observa el pico del fenol reducido a su mínima expresión con este tratamiento, lo que evidencia que se alcanzó el 98.02% de la degradación del mismo. Estos datos también demuestran que los resultados obtenidos en la degradación del COT y la DQO son válidos. Comparando estas gráficas con las del proceso de electro-oxidación directa, se observa que el fenol y sus subproductos se degradan en un tiempo mucho menor de tratamiento; en comparación con el reactivo Fenton se generan más subproductos además del ácido oxálico al final de la oxidación, así mismo comparado con el tratamiento con permanganato de potasio.

6. ANÁLISIS ECONÓMICO PRELIMINAR

El análisis preliminar de costos se llevó a cabo bajo las condiciones óptimas encontradas por medio del diseño de experimentos, tratando una solución con una concentración inicial de fenol entre 900 ppm -1200 ppm. El análisis económico se realizó teniendo en cuenta los costos relacionados al equipo necesario, instalación, electricidad, mantenimiento, así como, los costos de mano de obra, costos de materiales y químicos necesarios para el proceso, teniendo en cuenta un escalamiento tanto de las variables del proceso, así como de las dimensiones de los equipos y los electrodos, con el fin de obtener datos que se aproximen a la realidad del proceso de degradación de fenol y materia orgánica, en una planta mediana en el cual se tiene un caudal promedio de 30 m³ / día. En la tabla 29 se pueden observar las variables del equipo escaladas con base en el experimento realizado a escala de laboratorio. (García, 1999; Bayramoglu *et al*, 2007; Goodridge y Scott, 1995).

Tabla 29. Datos del escalamiento de las variables y el equipo

Condición	Valor
Agitación	7.49 rpm
Voltaje	440 V
Amperaje*	100 A
Capacidad del reactor	8000 L
Dimensiones electrodo	
Grafito	0.65 m ²
Titanio	0.65 m ²

*Turton *et al*, 2003

La agitación de la tabla 29 se escoge garantizando el mismo número de Reynolds a nivel de laboratorio. El número de Reynolds está dado por la siguiente ecuación (Green y Perry, 1997):

$$Re = \frac{Da^2 N \rho}{\mu} \quad (12)$$

Re , Es el número de Reynolds

Da^2 , es el diámetro del impulsor (m^2)

N , son las revoluciones por segundo (rps)

ρ , es la densidad del fluido (Kg/m^3)

μ , es la viscosidad del fluido ($Pa*s$).

Para las condiciones trabajadas en el laboratorio el número de Reynolds es de 10046.9, para garantizarlo a nivel industrial se escoge un agitador de 1.12 m de diámetro y 7.49 rpm.

5.5 COSTOS DE OPERACIÓN

Entre los costos de operación se encuentran los costos directos de operación (costo de material, reactivos, mano de obra) y costos indirectos (servicios industriales); y están dados por la siguiente ecuación:

$$CO = Costos indirectos + Costos directos \quad (13)$$

Tabla 30. Datos para el cálculo de los costos de operación

Parámetro	Costo
Electricidad (\$/KWh)*	142
Mano de obra (\$/mes)**	747250
Costo disposición lodos (\$/m3)***	34336.25

*Tarifas EPM sector industrial (Grandes clientes), 2008

**Banco de la República para 2008

***Cotización ENVIASEO para 2008

5.5.1 Costos directos de de operación

5.5.1.1 Costo de material: El costo de material esta dado en este caso por el consumo de los electrodos y este se calcula por (Bayramoglu *et al*, 2004)

$$CM = b * C_{electrodo} \quad (14)$$

Donde,

b , es el costo del material del electrodo (\$/Kg)

$C_{electrodo}$, es el consumo del electrodo (Kg de electrodo desprendido)

En la tabla 31 se encuentra la tabla con los datos del costo del material en pesos por kilogramo.

Tabla 31. Datos para el cálculo de los costos de material

Parámetro	Costo
Materiales	
Electrodo Grafito (\$/Kg)*	637980
Electrodo Titanio (\$/Kg)**	35000

*Cotización PROFERRO

**Cotización CI Metales D y C S.A.

Para valorar el consumo de los electrodos en la reacción se pesaron los electrodos antes y después del tratamiento, este consumo se presenta en la tabla 32.

Tabla 32. Costo del consumo de los electrodos

Parámetro	Grafito	Titanio
Peso antes del tratamiento (gramos/4 horas de tratamiento)	11.41	15.31
Peso después del tratamiento (gramos/4 horas de tratamiento)	10.13	15.31
Consumo g/4h	1.28	0
Consumo g/h	0.32	0

A partir de la tabla 31 y la ecuación 14 para los electrodos de grafito, el consumo de los electrodos esta dado por:

$$CM_{grafito} = 637980 \frac{\$}{Kg} * 0.154 \frac{Kg}{mes} = 98,248.92 \frac{\$}{mes}$$

Para un electrodo de 0.65 m²

$$CM_{grafito} = 25,442,947.41 \frac{\$}{mes}$$

Para el electrodo de titanio no se calcula el costo del material debido a que no hay consumo de este electrodo durante el proceso de electro-oxidación.

5.5.1.2 Costos de reactivos: Para el proceso de electro-oxidación, se requieren los siguientes reactivos,

- NaOH (soda cáustica): 3840 Kg/mes
- AlSO₃ (sulfato de Aluminio): 9600 Kg/mes
- H₂O₂ (peróxido de hidrógeno al 35%): 960 L/mes
- FeSO₄*7H₂O (sulfato ferroso heptahidratado): 1.056 Kg/mes

En la tabla 33 se encuentran los precios de los reactivos necesarios para el proceso de tratamiento de aguas residuales con electro-oxidación y la adición del agente oxidante que arrojó los mejores resultados.

Tabla 33. Costo de los reactivos

Parámetro	Costo
Reactivos (\$/Kg)*	
Soda cáustica (NaOH)	2866
Sulfato de Aluminio (AlSO ₄)	1257
Peróxido de hidrogeno (H ₂ O ₂)	956
Sulfato ferroso heptahidratado (FeSO ₄ *7H ₂ O)	1068

*Cotización de Protokimica

El costo de los reactivos para tratar estas aguas es de \$ 24, 232,569.6 /mes

5.5.1.3 Costo de mano de obra: El número de operarios requeridos en el tratamiento de aguas residuales por medio del sistema propuesto se calcula por medio de la ecuación 15. (Turton y Baillie, 2003)

$$N_{OL} = \frac{a}{c} \quad (15)$$

Donde,

N_{OL} , es el número de operarios requeridos para realizar el proceso por turno

a , es el número de turnos por año necesarios para el proceso

c , es el número de turnos por operario

$$a = 360 \frac{\text{días}}{\text{año}} * 3 \frac{\text{turnos}}{\text{día}} = 1095 \frac{\text{turnos}}{\text{año}} \quad (16)$$

$$c = 50 \frac{\text{semanas}}{\text{año}} * 6 \frac{\text{turnos}}{\text{semana}} = 300 \frac{\text{turnos}}{\text{año}} \quad (17)$$

A partir de la ecuación 15

$$N_{OL} = \frac{1095 \frac{\text{turnos}}{\text{año}}}{300 \frac{\text{turnos}}{\text{año}}} = 3.65 \text{ operarios}$$

El costo de mano de obra está dado por la siguiente ecuación 18 (Turton y Bailie, 2003):

$$CL = 747250 \frac{\$}{\text{mes} * \text{operario}} * 4 \text{ operarios} = 2,989,000 \frac{\$}{\text{mes}} \quad (18)$$

Se tomó como referencia el año contable (30 días/mes y 360 días/año). El número de semanas trabajadas por operario anualmente es de 50, ya que se tienen en cuenta 2 semanas de vacaciones.

5.5.2 Costos indirectos de operación

5.5.2.1 Costo de electricidad: Los costos indirectos en este caso están constituidos por los costos debido al consumo eléctrico del reactor y la disposición de lodos

Los costos del consumo eléctrico se calculan, por medio de las ecuaciones 19 y 20 (Bayramoglu *et al*, 2004; Turton y Bailie, 2003; Roldan, 2007):

$$CU = a * C_{\text{electricidad}} \quad (19)$$

$$C_{\text{electricidad}} = \frac{V * A * 24 \text{ horas} * 30 \text{ dias}}{1000} \quad (20)$$

Donde,

a, es el costo de la electricidad (\$/KWh)

$C_{\text{electricidad}}$, es el consumo de electricidad (KWh)

V, es el voltaje

A, es el amperaje

A partir de la ecuación 20

$$C_{electricidad} = \frac{440V * 100A * 24 \text{ horas} * 30 \text{ dias}}{1000} = 31860 \frac{KWh}{mes}$$

A partir de la ecuación 19

$$CU = 142 \frac{\$}{KWh} * 31860 \frac{KWh}{mes} = 4,498,560 \frac{\$}{mes}$$

5.6 COSTOS DE CAPITAL

Los equipos necesarios para el tratamiento de aguas residuales por este sistema acoplado se encuentran en la tabla 34 y se consideran las inversiones fijas del proyecto.

5.6.1 Depreciación de los equipos: en la tabla 34 se encuentran los costos de los equipos requeridos para realizar el montaje del proceso de tratamiento de aguas residuales fenólicas y en la tabla 35 se encuentra el tiempo de vida útil de los equipos y la depreciación mensual que estos generarían.

Tabla 34. Costo de los equipos

Equipo	Precio	Cantidad
Reactor 8 m ³ *	\$ 1,386,200.00	1
Agitador mecánico**	\$ 2,165,333.00	1

*Cotización PV y Fibra Ltda.

**V-Control

La depreciación de los equipos se calculó mediante el método de línea recta, la cual supone que el activo se desgasta por igual durante cada periodo contable (Turton y Bailie, 2003):

$$\text{Depreciación} = \frac{\text{Costo} - \text{Valor de desecho}}{\text{Años de vida útil}} \quad (21)$$

Se asume un valor de desecho de cero.

Tabla 35. Depreciación de los equipos

Equipo	Vida útil (Años)	Depreciación (\$/mes)
Reactor 8 m ³	100	\$ 1,155.17
Agitador mecánico	30	\$ 3,007.41
Electrodo de titanio	50	\$ 290.52

En donde el costo de depreciación de los equipos es de \$4,452.83/mes

5.7 COSTO TOTAL

EL costo total de un proyecto como este está dado principalmente por los costos de operación y de capital, como se presenta a continuación (Bayramoglu *et al*, 2004):

$$\text{Costo total} = \text{Costos operación} + \text{Costos capital} \quad (22)$$

A partir de dicha ecuación

$$\text{Costo total} = 57,163,077.01 \frac{\$}{\text{mes}} + 4,162.58 \frac{\$}{\text{mes}} = 57,167,239.59 \frac{\$}{\text{mes}}$$

5.8 INGRESOS

En este análisis se consideran ingresos lo que la empresa deja de pagar por lo concerniente a tasas retributivas, acueducto y alcantarillado y otros rubros de disposición de aguas sucias; debido a que actualmente esto es lo que se regula, sin embargo, el impacto ambiental generado por estos compuestos altamente

tóxicos es grande y más adelante tendrán que enfrentar regulaciones más estrictas. La legislación colombiana, en el decreto 1594 del 26 de Junio de 1984, presenta las tasas retributivas para DBO₅ y SS lo que en este caso equivaldrían a (Min. Ambiente; Decreto 1594,1984):

$$TR = CM * Tm * Fr \quad (23)$$

Donde,

Tr , es la tasa retributiva de DBO o SS

CM , es la carga másica (Kg/día)

Tm , es la tasa por Kg de DBO₅ o SS

Fr , es el factor regional

Para el año 2007 el Tm para DBO₅ es de \$85/Kg y para Medellín el factor regional es de 1.5

A partir de la ecuación 23, la tasa retributiva para el DBO está dada de la siguiente manera

$$TR = 30 \frac{L}{día} * 2.3904 \frac{g}{L} * 85 \frac{\$}{Kg} * 1.5 = 9143.28 \frac{\$}{día} = 274,298.4 \frac{\$}{mes}$$

En Colombia no existen tasas retributivas para penalizar el vertimiento de aguas residuales con altos contenidos de DQO y compuestos altamente tóxicos, se cobra como tasa de alcantarillado que en Medellín esta aproximadamente en 1,600 \$/m³. Para un caudal de agua residual de 30 m³/día a la empresa le cobrarían aproximadamente 1,440,000 \$/mes. En algunos casos las entidades ambientales pueden llegar a cerrar la planta debido a las altas concentraciones de sustancias químicas de interés sanitario. Además, si se reutiliza en otros procesos el agua residual tratada la empresa se estaría ahorrando aproximadamente 1,198.65 \$/m³

(EEPPM, 2007) que es el valor que se cobra por metro cúbico en un sector industrial, que en un mes serían 1,078,785 \$/mes con un caudal 30 m³/día.

5.9 RESULTADOS ANÁLISIS FINANCIERO

Para realizar el análisis financiero se tomó el interés del IBC (Interés bancario corriente) el cual para el año 2008 tiene un valor de 16.75% anual, es decir 1.3958% mensual, para realizar el cálculo se utilizó la siguiente ecuación:

$$VPN = Egresos + Ingresos \quad (24)$$

$$VPN = -57,167,529.84 + \frac{2,793,083.4}{(1 + 0.014)^1} = -54,413,009.2$$

Como se puede apreciar el valor presente neto es de (-) \$54,413,009.2 y el índice de costo beneficio para este proyecto es cero, lo cual demuestra que el proyecto no es viable financieramente, conociendo que solo se tomó como ingresos lo que la empresa se ahorraría en cuanto al pago de las tasas retributivas y el ahorro de consumo y vertimiento de dichas aguas, valores que son muy bajos en este país. Debido a los resultados obtenidos del VPN y C/B la tasa interna de retorno (TIR) para este proyecto no fue calculada, ya que no es aplicable con dichos resultados; sin embargo, hay que tener presente, que el aspecto económico no es comparable con el impacto ambiental negativo que cada vez es más creciente.

El principal valor de este proyecto es más de carácter ambiental y social que de beneficio económico, la empresa podría evitarse sanciones por parte del gobierno y posibles inconvenientes de aspectos sociales con estas aguas residuales. Además se debe tener en cuenta que hoy en día el Gobierno Colombiano ofrece beneficios fiscales e incentivos tributarios a las empresas que realizan este tipo de inversiones ambientales, lo cual podría mitigar en cierta medida el costo total de este proyecto.

En el Anexo II se encuentra la estimación de los costos de operación con un aumento de la inflación de aproximadamente 6% anual, en esta se aprecia que estos costos aumentan considerablemente.

6 CONCLUSIONES

Se realizó una caracterización de las aguas residuales provenientes del proceso de producción de resinas fenólicas. Dichas aguas contenían 1189 ppm de fenol, 3300 ppm de DQO y una relación de biodegradabilidad de 0.29; basado en estas características se realizó el diseño de experimentos para la investigación.

El reactor electroquímico construido permitió llevar a cabo el proceso de electro-oxidación satisfactoriamente. Se diseñó con una capacidad de 0.2 L y de material acrílico para la realización de todos los ensayos y experimentos.

El proceso de electro-oxidación directa es un método efectivo para la degradación de fenol a las condiciones óptimas de operación alcanzadas (Conductividad 6 mS/cm, pH 8.3 y concentración inicial de 986 ppm), donde se obtienen valores de 88%, 54.55%, 37.93% y 38.13% para fenol y materia orgánica, DQO, COT y DBO₅, respectivamente; aunque en este proceso no se alcanza que el agua residual sea biodegradable.

El uso de electrodos de grafito y titanio es efectivo para la degradación de fenol, DQO, COT y DBO₅ en el tratamiento de aguas residuales del proceso de producción de resinas fenólicas.

En los experimentos realizados para la electro-oxidación indirecta con permanganato de potasio y persulfato de sodio se alcanzó una mejora considerable en la biodegradabilidad de la muestra inicial, con valores de 0.421 y

0.623, respectivamente; mientras que con el proceso de electro-oxidación directa el valor de biodegradabilidad es bajo (0.328) lo que conllevaría a realizar tratamientos biológicos con microorganismos adaptados, siendo esto económicamente inviable después de haber realizado el tratamiento de estas aguas por electro-oxidación.

Se alcanzaron los mayores valores para la degradación de fenol, DQO, COT y el de relación de biodegradabilidad con el proceso de electro-oxidación indirecta con el reactivo Fenton, de 99.95%, 88%, 79.31% y 0.943 respectivamente; valores significativos para el uso de este agente oxidante para el tratamiento de aguas residuales industriales. Esto implica que el tratamiento realizado logra en alta medida la recuperación de esta agua residual 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.

En los cuatro tratamientos aplicados al agua residual se determinaron los subproductos del mecanismo de degradación del fenol, compuestos hallados en los diferentes cromatogramas arrojados por el HPLC. El ácido oxálico fue el compuesto más simple de esta degradación y fue el encontrado en mayor concentración en todos los tratamientos.

En el análisis financiero se observó que este proyecto no es económicamente viable por sus altos costos de operación; sin embargo, se deben tener en cuenta los factores social y ambiental en la implementación de este proceso en el tratamiento de dichas aguas a escala industrial.

7 RECOMENDACIONES

Evaluar la utilización de otro tipo de electrodos que garanticen mayores valores de degradación de DQO y COT pero sin sacrificar la degradación de fenol y DBO_5 , además, que sean de menor costo y de fácil adquisición.

El uso del grafito como ánodo a nivel industrial no es aconsejable debido a su alto desgaste durante el proceso lo que generaría altos costos de operación por su alto valor comercial, se recomienda hacerle un tratamiento previo para evitar su alto desgaste.

Utilizar mayor número de electrodos y otro tipo de configuración (bipolar en serie, monopolar en serie)

Emplear electrodos que no produzcan lodos o partículas que puedan quedar suspendidas, ya que estos dificultan el proceso de descarga de estas aguas y generan costos adicionales para la disposición de los mismos.

BIBLIOGRAFÍA

1. ADHOUM, N; Monser, L. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. En: Chemical Engineering and Processing 2004. Vol. 43; p. 1281–1287.
2. ANDERCOL S.A. Fichas de emergencia para los compuestos provistos por la compañía, 2006.
3. ARAÑA, J; Pulido, E; Rodriguez, V.M; Peña, A; Doña, J.M; González, O; Pérez, J. Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds Part I. Adsorption and FTIR study. En: Journal of Hazardous Materials 2007. Vol. 146; p. 520–528.
4. ARAÑA, J; Tello, E; Doña, J.M; Herrera, J.A; González, O; Perez, J. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. En: Chemosphere 2001. Vol. 44; p 1017-1023.
5. ARROYAVE, F; Gutiérrez, G; GilPavas, E. Tratamiento de aguas residuales por medio de un sistema acoplado de fotocátalisis – humedales. Medellín, 2008. Trabajo de grado (Ingenieros de Procesos). Universidad EAFIT. Facultad de Ingeniería. Departamento Ingeniería de Procesos.
6. BAGOTSKY V.S. Fundamentals of electrochemistry, Second edition. Editorial Wiley Interscience 2006. Moscú. ISBN: 100-47170058-4
7. BAYRAMOGLU, M; Kobya, M; Taner, O; Sozbir M. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. En: Separation and Purification Technology 2004. Vol. 37; p. 117–125.

8. BAYRAMOGLU, M; Eyvaz, M; Kobya, M. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation Economical evaluation. En: Chemical Engineering Journal 2007. Vol.128; p 155–161.
9. BORKOWSKA, Z; Tymosiak, A; Nowakowski, R. High catalytic activity of chemically activated gold electrodes towards electro-oxidation of metanol. En: Electrochimica Acta 2004. Vol. 49. p. 2613-2621.
10. BRAVO, J; Giraldo, S; Centeno, A; Páez, E. Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación. 1998. Centro de investigaciones en catálisis, Universidad industrial de Santander.
11. BRILLAS, E; Mur, E; Sauleda, R; Sanchez, L; Peral, J; Domènech, X; Casado, J. Aniline mineralization by AOP`s: anodic oxidation, photocatalysis, electro-fenton and photoelectro-fenton precesses. En: Applied catalysis B: Enviromental 1998. Vol. 16; p. 31-42.
12. BRILLAS, E; Garrido, A; Guinea, E; Arias, C; Cabot, P-L. ; Rodríguez, R; Centellas, F. 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. En: Water Research 2008. Vol. 42; pp. 499–511.
13. BROWN, T; LeMay, H; Bursten B. Química la ciencia central. Séptima Edición. 1998 Editorial Pearson. ISBN: 970-170169-0.
14. BUDAVARI, S. The Merck Index. 1996. Editorial Whitehouse station: Merck & Co. ISSN: 0911910123.
15. CARVALHO, R.H; Lemos, M.A.N.D.A; Lemos, F; Cabral, J.M.S; Ribeiro, R. Electro-oxidation of phenol on zeolite/graphite composite electrodes Part 2.

- Influence of zeolite type and composition. En: Journal of Molecular Catalysis. 2006. Vol. 253; p. 170-175.
16. CHEN G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. En: Separation and Purification Technology. 2004 Vol. 38; p. 11–41.
 17. CHIOU, C-H; Wu, C-Y; Juang, R-S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. En: Chemical Engineering Journal 2008. Vol.139; p.322–329.
 18. CRITES R. y Tchobanoglous G. Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones. Edit. Mc Graw Hill. Colombia 2000. ISBN: 9584100424.
 19. DAI, Q; Lei, L; Zhang, X. Enhanced degradation of organic wastewater containing p-nitrophenol by a novel wet electrocatalytic oxidation process: Parameter optimization and degradation mechanism. En: Separation and Purification Technology 2008. Vol. 61. p. 123–129.
 20. DEAN, A y Voss, DI. Design and Analysis of Experiments. New York: Springer-Verlang. 1999. ISBN: 0387985611.
 21. EIROA, M; Vilar, A; Kennes, C; Veiga, M.C. Effect of phenol on the biological treatment of wastewaters from a resin producing industry. En: Bioresource Technology 2008. Vol. 99. p. 3507–3512.
 22. ESSADKI, A.H; Bennajah, M; Gourich, B; Vial, Ch; Azzi, M; Delmas, H. Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor— Application to the decolorization of textile dye wastewater: A case study. En: Chemical Engineering and Processing. 2007; p. 13.
 23. FENG, C; Sugiura, N; Shimada, S; Maekawa. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. En: Journal of Hazardous Materials 2003a. B103; p. 65–78.

24. FENG Y.J y Li X. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. En: Water Research 2003b. Vol. 37; p. 2399-2407.
25. FLOX, C; Ammar, S; Arias, C; Brillas, E; Vargas, A; Abdelhedi, R. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2006. Vol. 67. p. 93-104.
26. GAO, P; Chen, X; Shen, F; Chen, G. Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter. En: Separation and Purification Technology 2004.
27. GARCÍA, O. Administración financiera: Fundamentos y aplicaciones. Tercera edición. Editorial: Prensa Moderna, Cali. 1999. ISBN; 958904106X.
28. GARCÍA-OCHOA, F y Santos, A. Monografía: Oxidación catalítica de compuestos fenólicos en aguas residuales. En: Instituto de catálisis y petroquímica (ICP). 2001. Universidad Complutense de Madrid. España.
29. GILPAVAS, E; Oviedo, C; Restrepo, P. Electrocoagulación de aguas residuales: Análisis estadístico del efecto de la concentración inicial de colorante, conductividad e intensidad de corriente. En: Memorias del Congreso Iberoamericano de Electroquímica. 2008. ISBN 958-714-126-9.
30. GILPAVAS, E; White, C; Sierra, L. electrocoagulación como alternativa para la recuperación de cromo y degradación de materia orgánica de aguas residuales de la industria de curtiembres. En: Memorias del Simposio Iberoamericano de Electroquímica. 2008b. ISBN 958-714-126-9.
31. GOODRIDGE, F; Scott, K. Electrochemical Process Engineering: A guide to the design of electrolytic plant. 1995 Editorial Plenum press, New York. ISBN: 0-306-44794-0.

32. GOLDER, A.K; Samanta, A.N; Ray, S. Removal of Cr^{3+} by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations. En: Journal of Hazardous Materials 2007. Vol. 141; p. 653–661.
33. GREEN, D; Perry, R. Perry's Chemical Engineers Handbook. Séptima edición. 1997. Editorial McGraw-Hill, New York. ISBN: 0070498415
34. HANSEN, H; Nuñez, P; Grandon, R. Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic. En: Minerals Engineering 2006. Vol.19; p. 521–524.
35. HERNÁNDEZ, C.P. Evaluación preliminar de la oxidación avanzada de compuestos fenólicos. Bogotá 1992. Tesis de Maestría (Ingeniería Ambiental). Universidad de los ANDES. Facultad de Ingeniería.
36. HOLT, P; Barton, G; Mitchell, C. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. En: Chemosphere 2005. Vol. 59; p 355–367.
37. HOLT, P; Barton, G; Wark, M; Mitchell, C. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. En: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2002. Vol. 211; P. 233-248.
38. HOROZOVA, E; Jordanova, Z; Velkov, M. Effect of a graphite the electrocatalytic pad on the adsorption and activity of microdeposits of rhodium. En: Electrochimica Acta 1996. Vol. 43. p. 369-376.
39. HURLEY, C; MASTERTON, W. Chemistry principles & reactions. Tercera Edición. Editorial Saunders golden sunburst series. Filadelfia 1997. ISBN: 0030058899.
40. JAFARIAN, M; Mahjani, M; Heli, H; Global, F; Khajehsharifi, H; Hamedi, M. A study of the electro-catalytic oxidation of methanol on a cobalt hydroxide

- modified glassy carbon electrode. En: *Electrochimica Acta* 2003. Vol. 48. p. 3423-3429.
41. JIANG, H; Fang, Y; Fu, Y; Guo, Q-X. Studies on the extraction of phenol in wastewater. En: *Journal of Hazardous Materials* 2003. B101; p. 179–190.
 42. KHEMIS, M; Leclerc, J-P; Tanguy, G; Valentin, G; Lopicque, F. Treatment of industrial liquidwastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model. En: *Chemical Engineering Science* 2006. Vol. 61; p. 3602–3609.
 43. KOBYA, M; Bayramoglu, M; Eyvaz, M. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. En: *Journal of Hazardous Materials* 2007. Vol. 148; p 311–318.
 44. LEVENSPIEL, Octave. . *Chemical Reaction Engineering*. Tercera Edición. New York: John Wiley & Sons. 1999. ISBN: 047125424X.
 45. LI, J; Zheng, L; Li, L; Shi, G; Xian, Y; Jim, L. Photoelectro-synergistic catalysis combined with a FIA system application on determination of chemical oxygen demand. En: *Talanta* 2007. Vol. 72. p. 1752–1756.
 46. LIU, H; Li, X.Z; Leng, Y.J; Wang, C. Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution. En: *Water Research* 2007. Vol. 41; p. 1161–1167.
 47. MACHEREY-NAGEL. Manual NANOCOLR®. El sistema para el análisis fotométrico, proveedores del equipo. Test-094 medición COT y teste 0-26 medición DQO. 2006.
 48. MAGAÑA, J.P; Orta, T; Matamoros, H; Ruiz, M. Comparación de diferentes procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de efluentes tóxicos de la industria petrolera. En: Instituto de Ingeniería UNAM 2004.

49. MASTERTON, W; Slowinski, E; Stanitski C. Química General Superior 6° Edición. México. Editorial McGraw-Hill, 1989. Pag.525 ISBN 0-03-070744-7.
50. MARQUES, J; Botelho, S; Rabelo, D; Rangel, M. C. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol from industrial wastewater on activated carbón. En: Catalysis Today 2008. Vols.133-135; p. 582–587.
51. MOHAMMADZADEH, J.S.S; Khoshfetrat, A.B; Kaynejad, M.A. Pilot scale system for removal of phenol in phenolic wastewater of olefin plant. En: Process Safety and Environmental Protection 2004. 82(B5); p. 365–370.
52. MOLLAH, M. Y.A; Schennach, R; Parga, J; Cocke, D. Electrocoagulation (EC)-science and applications. En: Journal of Hazardous Materials 2001. B84; p 29–41.
53. MOLLAH, M.Y.A; Morkovskyb, P; Gomesc, J.A.G; Kesmezc, M; Pargad, J; Cockec, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. En: Journal of Hazardous Materials. 2004. B114; p. 199–210.
54. MONTGOMERY, D. “Design and analysis of experiments”. Fifth edition. Wiley and sons. 2005. ISBN: 0471316490.
40. MOTHEO, A y Pinhedo L. Electrochemical degradation of humic acid. En: The Science of the Total Environment 2000. Vol. 256; p .67-76.
41. MORENO-CASILLAS, H; Cocke, D; Gomes, J; Morkovsky, P; Parga, J.R; Peterson E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. En: Separation and Purification Technology 2007. Vol. 56. p. 204–211.
42. MODIRSHAHLA, N; Behnajady, M.A; Mohammadi-Aghdam, S. Investigation of the effect of different electrodes and their connections on the removal efficiency of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation. En: Journal of Hazardous Materials 2008. Vol. 154. p. 778–786.

43. NEMEROW, N y Dasgupta, A. tratamiento de vertidos industriales y peligrosos. 1998. Ediciones Díaz de Santos. 848p. ISBN 8479783370.
44. OBIRAI, J; Bedioui, F; Nyokong, T. Electro-oxidation of phenol and its derivatives on poly-Ni(OH)TPhPyPc modified vitreous carbon electrodes. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. 2005. Vol. 576; p. 323-332.
45. OTURAN, M y Brillas E. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. En: Portugaliae Electrochimica Acta 2007. Vol. 25; p. 1-18.
46. OVIEDO Catalina; Restrepo Paula. "Tratamiento de aguas residuales de un floricultivo por electrocoagulación. Medellín, 2005. Trabajo de grado (Ingenieros de Procesos). Universidad EAFIT. Facultad de Ingeniería. Departamento Ingeniería de Procesos".
47. PAN, G; Kurumanda, K-I; Yamada, Y. Application of hydrogel for the removal of pollutant phenol in water. En: Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers 2008. Vol. 39; p. 361–366.
48. PIMENTEL, M; Oturan, N; Dezotti, M; Oturan, M. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. En: Applied Catalysis B: Environmental 2008. Vol. 83. p. 140–149.
49. RAJESHWAR, K e Ibañez, J. (1997) Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement. San Diego: Academic Press. ISBN 0-12-576260-7.
50. SAMET, Y; Mefteh, R; Abdelhedi, R; Savall, A. Improvement of the electrocatalytic activity of platinum in oxidation of aromatic compounds. En: C. R. Chimie 2008. p.1-8.
51. SIERRA, L.M; White, C. Tratamiento de aguas residuales del proceso de curtición. Medellín, 2007. Trabajo de grado (Ingenieros de Procesos).

Universidad EAFIT. Facultad de Ingeniería. Departamento Ingeniería de Procesos.

52. STANDAR METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER. 20^a Edición (Centennial edition). American Public Health Association (APHA). Washington 2005. ISBN: 0-87553-047-8.
53. STATGRAPHICS PLUS FOR WINDOWS 5.1 [CD-ROM]. [United States]: Statistical Graphics Corp. 1999-2004. IDnumber 465004111
54. SZPYRKOWICZ, L; Kelsall, G; Kaul, S; De Faveri, M. Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. En: Chemical Engineering Science 2001. Vol. 56; p. 1579-1586.
55. TARR, M. Chemical degradation Methods for Wastes and Pollutants. 2003. Editorial Marcel Dekker, Inc. New York p. 314 ISBN 0-8247-4307-5.
56. TER HEIJNE, A; Hamelers, H; Saakes, M; Buisman, C. Performance of non-porous graphite and titanium-based anodes in microbial fuel cells. En: Electrochimica Acta 2008. Vol. 53; p.5697–5703.
57. TURTON, R. and Bailie, R. C. “Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes”. Second Edition. Prentice Hall. 2003. ISBN: 0130647926
58. UĞURLU, M; Gürses, A; Doğar, Ç; Yalçın, M. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. En: Journal of Environmental Management 2007. Vol. 8; p.420–428.
59. YAVUZ, Y. EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. En: Separation and Purification Technology 2007. Vol. 53; p. 135–140.
60. ZUMDAHL, S y Zumdahl, S. Chemistry 5^o Edición. Boston. Ediciones Houghton Mifflin Company, 2000. Pag.1140 ISBN 0-395-98581-1.

CIBERGRAFIA

61. Dr. CALDERON @

Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno DBO₅. Proveedores del equipo para el equipo para la medición de la DBO₅. [online] Enero 15 de 2001 [Citado 12 de Abril de 2008] Disponible en Internet:
<http://www.drcalderonlabs.com>

62. EEPPM @

Tarifas [online]. [Citado 2 de Julio de 2008]. Disponible en Internet:
<http://www.eeppm.com/epmcom/contenido/tarifas/acueducto.htm>

63. EPA @

Hazardous waste [online]. [Citado 2 de Julio de 2008]. Disponible en Internet:
<http://www.epa.gov/>

64. ENVIASEO @

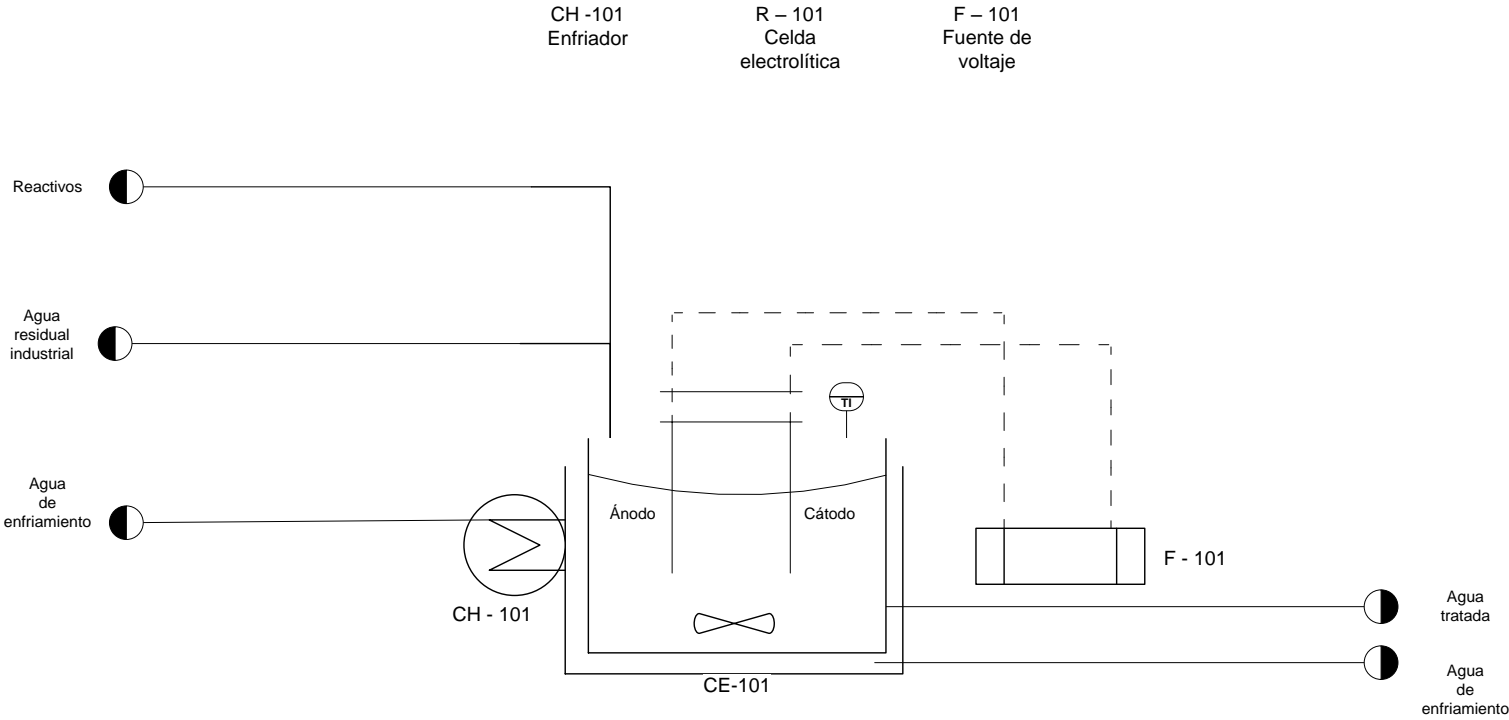
Tarifas de disposición de residuos [online]. [Citado 2 de Julio de 2008]. Disponible en Internet: <http://www.enviaseo.gov.co>

65. MIN AMBIENTE @.

Decreto 1594 de 1984 Uso del Agua y Residuos líquidos. [online]. [Citado 25 Mayo de 2008]. Disponible en Internet:
www.ministerio_ambiente/norm_agua.htm.

ANEXOS

ANEXO I. Diagrama del proceso



ANEXO II. Estructura del costo de operación

ESTRUCTURA DEL COSTO DE OPERACIÓN							
Inflación (%) ANUAL	6.00%						
Ingresos	Cantidad	Mes	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
Ahorro por no vertimiento	900 m ³	\$ 1,440,000.00	\$ 1,440,000.00	\$ 1,526,400.00	\$ 1,617,984.00	\$ 1,715,063.04	\$ 1,817,966.82
Ahorro por disminución de consumo	900 m ³	\$ 1,078,785.00	\$ 1,078,785.00	\$ 1,143,512.10	\$ 1,212,122.83	\$ 1,284,850.20	\$ 1,361,941.21
Tasa retributiva DBO		\$ 274,298.40	\$ 274,298.40	\$ 290,756.30	\$ 308,201.68	\$ 326,693.78	\$ 346,295.41
TOTAL		\$ 2,793,083.40	\$ 2,793,083.40	\$ 2,960,668.40	\$ 3,138,308.51	\$ 3,326,607.02	\$ 3,526,203.44
Egresos		Mes	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
Material		\$ 25,442,947.41	\$ 25,442,947.41	\$ 26,969,524.25	\$ 28,587,695.71	\$ 30,302,957.45	\$ 32,121,134.90
Reactivos		\$ 24,232,569.60	\$ 24,232,569.60	\$ 25,686,523.78	\$ 27,227,715.20	\$ 28,861,378.11	\$ 30,593,060.80
Electricidad		\$ 4,498,560.00	\$ 4,498,560.00	\$ 4,768,473.60	\$ 5,054,582.02	\$ 5,357,856.94	\$ 5,679,328.35
Mano de obra		\$ 2,989,000.00	\$ 2,989,000.00	\$ 3,168,340.00	\$ 3,358,440.40	\$ 3,559,946.82	\$ 3,773,543.63
Depreciación equipos		\$ 23,819.80	\$ 23,819.80	\$ 25,248.99	\$ 285,837.60	\$ 285,837.60	\$ 285,837.60
TOTAL		\$ 57,186,896.81	\$ 57,186,896.81	\$ 60,618,110.62	\$ 64,514,270.93	\$ 68,367,976.93	\$ 72,452,905.29
FLUJO TOTAL		Mes	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
Ingreso		\$ 2,793,095.40	\$ 2,793,095.40	\$ 2,960,680.40	\$ 3,138,320.51	\$ 3,326,619.02	\$ 3,526,215.44
Egreso		\$ 686,242,761.72	\$ 686,242,761.72	\$ 727,417,327.42	\$ 774,171,251.14	\$ 820,415,723.14	\$ 869,434,863.45
Flujo		\$ -683,449,666.32	\$ -683,449,666.32	\$ -724,456,647.02	\$ -771,032,930.63	\$ -817,089,104.12	\$ -865,908,648.01