

**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES POR MEDIO DE UN SISTEMA
ACOPLADO DE FOTOCATÁLISIS - HUMEDALES**

**FABIÁN ARROYAVE LÓPEZ
GLORIA MARÍA GUTIÉRREZ ROJAS**

**UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELA DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS
MEDELLÍN
2008**

**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES POR MEDIO DE UN SISTEMA
ACOPLADO DE FOTOCATÁLISIS - HUMEDALES**

**FABIÁN ARROYAVE LÓPEZ
GLORIA MARÍA GUTIÉRREZ ROJAS**

**Trabajo de grado para optar el título
Ingeniero de Procesos**

**Asesor:
M.Sc. EDISON GIL-PAVAS
Director Grupo Investigación en
Procesos Ambientales y Biotecnológicos
GIPAB**

**UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELA DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS
MEDELLÍN
2008**

Nota de Aceptación

Firma Presidente del jurado

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Ciudad y Fecha (día, mes, año)

*“A nuestras familias y amigos por su
incondicional apoyo”*

AGRADECIMIENTOS

EDISON GIL-PAVAS, Profesor del Departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT, por su asesoría y dedicación para llevar a cabo este proyecto.

EDGAR ARBELÁEZ, Coordinador de los Laboratorios de Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT, por su servicialidad y asesoría en el desarrollo de este proyecto.

FRANCISCO ROLDAN, Profesor de la Universidad de Antioquia, por la colaboración con la identificación de las plantas.

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

LUISA FERNANDA POSADA y SANDRA MOSQUERA, Ingenieras de Procesos, por su gran colaboración en los temas referentes a biotecnología.

CONTENIDO

	Pág.
<i>INTRODUCCIÓN</i> -----	16
1 OBJETIVOS -----	18
1.2. OBJETIVO GENERAL-----	18
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS-----	18
2 MARCO TEÓRICO -----	20
2.1. AGUAS FENÓLICAS -----	20
2.2. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN-----	22
2.2.1 Fotocatálisis -----	24
2.2.2 Fotocatálisis heterogénea-----	25
2.2.3 Fotocatálisis homogénea (Foto-Fenton)-----	27
2.3. HUMEDALES ARTIFICIALES -----	29
2.3.1 Clasificación de los humedales-----	30
2.3.1.1 Humedales de flujo superficial-----	30
2.3.1.2 Humedales de flujo subsuperficial-----	30
2.3.2 Componentes de los humedales-----	31
2.3.2.1 Agua -----	31
2.3.2.2 Substratos, sedimentos y restos de vegetación -----	31
2.3.2.3 Vegetación -----	32

2.3.2.4	Microorganismos	33
2.4.	ALGUNOS ANTECEDENTES DE PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.	34
3	<i>DESCRIPCIÓN DEL EFLUENTE</i>	37
4	<i>METODOLOGÍA</i>	39
4.1.	MATERIALES Y EQUIPOS	40
4.1.1	Reactivos	40
4.1.2	Equipos	41
4.2.	ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DEL FOTO-REACTOR.	42
4.3.	MÉTODOS ANALÍTICOS	43
4.3.1	Medición del porcentaje de degradación de fenol	43
4.3.2	Medición de la DQO	45
4.3.3	Medición de la DBO ₅	45
4.3.4	Medición del COT	45
4.4.	ENSAYOS PRELIMINARES	46
4.4.1	Procedimiento Experimental	46
4.4.2	Determinación de las variables de operación	48
4.4.2.1	Cantidad de catalizador	48
4.4.2.2	Cantidad de H ₂ O ₂	48
4.4.2.3	Concentración de la muestra	48
4.4.2.4	pH	48
4.4.2.5	Luz UV	49

4.4.2.6 Reinyección de H ₂ O ₂ -----	49
4.4.3 Adaptación de humedales al fenol-----	49
5. <i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i> -----	52
5.1.DISEÑO DE EXPERIMENTOS -----	52
5.1.1 Análisis del diseño de experimentos -----	54
5.1.1.1 Análisis de varianza-----	56
5.1.1.2 Diagrama de Pareto-----	57
5.1.1.3 Gráficas de superficie de respuesta estimadas -----	58
5.1.1.4 Gráfico de efectos principales para % degradación de fenol -----	60
5.2. FOTO-FENTON -----	62
5.2.1 Condiciones óptimas de operación en la fotocatalisis -----	62
5.2.2 Cinéticas de degradación en foto-Fenton -----	63
5.2.2.1 Cinéticas de degradación de fenol -----	63
5.2.2.2 Cinética de la degradación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) -----	69
5.2.2.3 Cinética del Carbono Orgánico Total (COT)-----	72
5.2.2.4 Análisis de biodegradabilidad-----	75
5.3. HUMEDALES -----	76
5.3.1 Condiciones óptimas de operación en el humedal -----	76
5.3.2 Cinéticas de los humedales -----	77
5.3.2.1 Cinéticas para la degradación de fenol -----	77
5.3.2.2 Cinéticas de reducción de DQO-----	82

5.4. SISTEMA ACOPLADO	85
6. <i>EVALUACIÓN ECONÓMICA PRELIMINAR</i>	87
6.1. INVERSIONES	87
6.1.1 Costos de Capital	87
6.1.2 Inversiones diferidas	89
6.2. COSTOS DE OPERACIÓN	90
6.2.1 Costos directos de operación	90
6.2.1.1 Costo de insumos	90
6.2.1.2 Costo de mano de Obra	91
6.2.2 Costos indirectos	92
6.3. INGRESOS	93
6.4. RESULTADOS ANÁLISIS FINANCIERO	94
7. <i>CONCLUSIONES</i>	96
8. <i>RECOMENDACIONES</i>	98
<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	99
<i>ANEXOS</i>	110

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Antecedentes de tratamiento de aguas residuales.	34
Tabla 2. Antecedentes de tratamientos acoplados para aguas residuales	36
Tabla 3. Características iniciales del efluente	37
Tabla 4. Diseño de los ensayos preliminares de fotocátalisis heterogénea y homogénea.....	47
Tabla 5. Acoplamiento de los humedales al fenol.....	51
Tabla 6. Parámetros para el diseño de experimentos.....	53
Tabla 7. Niveles de las variables del diseño de experimentos.....	53
Tabla 8. Resultados del diseño de experimentos para fotocátalisis.....	54
Tabla 9. Tabla ANOVA para fotocátalisis.....	56
Tabla 10. Condiciones óptimas de operación.	63
Tabla 11. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con la dilución 1. ..	64
Tabla 12. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con la dilución 2 ...	66
Tabla 13. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con la dilución 3. ..	68
Tabla 14. Variación del DQO en el tiempo para la dilución 1.....	69
Tabla 15. Variación del DQO en el tiempo para la dilución 3.....	71
Tabla 16. Variación de la concentración de COT en el tiempo para la dilución 1. .	72
Tabla 17. Variación de la concentración de COT en el tiempo para la dilución 3. .	74
Tabla 18. Datos de biodegradabilidad para foto-Fenton	75
Tabla 19. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con <i>Eichornia</i> <i>crassipes</i>	78
Tabla 20. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con <i>Salvinia minima</i>	80
Tabla 21. Variación del DQO en el humedal de la <i>Eichornia crassipes</i>	82

Tabla 22. Variación del DQO en el humedal de la <i>Salvinia minima</i>	83
Tabla 23. Eficiencia para el tratamiento acoplado foto-Fenton- <i>Eichornia crassipes</i>	85
Tabla 24. Eficiencia para el tratamiento acoplado foto-Fenton- <i>Salvinia minima</i>	85
Tabla 25. Equipos requeridos para tratamiento acoplado de efluentes.	88
Tabla 26. Depreciación de los equipos	89
Tabla 27. Inversiones diferidas del proyecto.....	89
Tabla 28. Datos para el cálculo del costo de operación.....	90
Tabla 29. Costos de insumos.....	91

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Muestra inicial de contaminante	38
Figura 2. Foto-reactor.	42
Figura 3. Equipo para HPLC.	44
Figura 4. Curva de calibración para fenol.	44
Figura 5. Montaje para fotocátalisis.	46
Figura 6. <i>Pistia stratiotes</i>	50
Figura 7. <i>Eicchornia crassipes</i>	50
Figura 8. <i>Salvinia minima</i>	50
Figura 9. <i>Phragmites australis</i>	50
Figura 10. Diagrama de Pareto estandarizado para fotocátalisis	57
Figura 11. Superficie de respuesta para la degradación de fenol con respecto a la dilución 1.....	58
Figura 12. Superficie de respuesta para la degradación de fenol con respecto a la dilución 2.....	59
Figura 13. Superficie de respuesta para la degradación de fenol con respecto a la dilución 3.....	59
Figura 14. Efectos principales para la degradación de fenol.	60
Figura 15. Cinética de la degradación de fenol con la dilución 1.	64
Figura 16. Cinética de la degradación de fenol con la dilución 2.	66
Figura 17. Cinética de la degradación de fenol con la dilución 3.	68
Figura 18. Cinética de la degradación del DQO para la dilución 1.....	70
Figura 19. Cinética de la degradación del DQO para la dilución 3.....	71
Figura 20. Cinética de la degradación del COT para la dilución 1.	73
Figura 21. Cinética de la degradación del COT para la dilución 3.	74

Figura 22. Cinética de la degradación de fenol con <i>Eichornia crassipes</i>	78
Figura 23. Cinética de la degradación de fenol con <i>Salvinia minima</i>	81
Figura 24. Cinética de degradación de DQO con <i>Eichornia crassipes</i>	82
Figura 25. Cinética de reducción de DQO con <i>Salvinia minima</i>	84

RESUMEN

En este estudio se evaluó el acoplamiento entre fotocátalisis y humedales artificiales como sistema de tratamiento para aguas residuales provenientes del proceso de producción de resinas fenólicas. Los experimentos se llevaron a cabo en un foto-reactor cilíndrico a escala laboratorio compuesto por 4 lámparas de 254 nm, con sistema de agitación y aireación, operando en modo batch. Se realizaron ensayos preliminares en fotocátalisis variando el tiempo de residencia, el tiempo de reinyección de H_2O_2 , el pH, la cantidad de H_2O_2 y para la fotocátalisis heterogénea la cantidad de TiO_2 y para foto-Fenton la cantidad $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Se encontró que el foto-Fenton ofrece los mejores resultados, por lo tanto se seleccionó como proceso de oxidación para el pretratamiento. En el diseño de experimentos para la fotocátalisis se evaluó la concentración inicial de fenol de la muestra, la cantidad de H_2O_2 y la cantidad de Fe^{+2} . Las condiciones óptimas obtenidas a partir del análisis estadístico fueron 222.12 mg/L de Fe^{+2} , 4 ml/L de H_2O_2 y la dilución 1 (975.55 ppm de fenol). Se construyeron cuatro humedales artificiales con *Pistia stratiotes*, *Eichornia crassipes*, *Salvinia minima* y *Phragmites australis*, y con una concentración de fenol de 60 ppm. Después de 4 días de seguimiento solo sobrevivieron la *Eichornia crassipes* y la *Salvinia minima*. Para el tratamiento del agua residual con 1648.06 ppm en fenol, DQO de 36271.69 ppm y DBO_5 de 2378.82, se obtuvo 100%, 99.53% y 89.86% de degradación para fenol, DQO y DBO_5 , respectivamente, en el humedal con *Eichornia crassipes* y 100%, 99.93% y 91.89% de degradación para fenol, DQO y DBO_5 , respectivamente, en el humedal con *Salvinia minima*. Se realizaron cinéticas de degradación de fenol y DQO para las dos etapas del proceso de tratamiento.

Palabras Claves: foto-Fenton, fenol, peróxido de hidrógeno, hierro, degradación humedales.

ABSTRACT

This study evaluated the connection between photocatalysis and artificial wetlands as a phenolic resins production wastewater treatment. The experiments were carried out in a laboratory scale cylindrical photoreactor with 4 lamps of 254 nm, an agitation system and an aeration system operated in batch mode.

Preliminary experiments were carried out with a sample volume of 300 ml varying residence time, H₂O₂ reinjection time, pH, amount of H₂O₂. For heterogeneous photocatalysis and for photo-fenton, the amounts of TiO₂ and FeSO₄·7H₂O varied respectively. It was found that photo-fenton gives the best results for the phenol degradation; therefore it was selected as the oxidation process for the treatment.

The design experiments of photocatalysis evaluated the initial phenol concentration of the sample, the H₂O₂ and the Fe⁺² amounts. The optimal conditions obtained after the statistical analysis were 222.12 mg/L of Fe⁺², 4 ml/L of H₂O₂ and dilution number 1 (975.55 ppm). Four artificial wetlands were constructed using *Pistia stratiotes*, *Eichornia crassipes*, *Salvinia minima* and *Phragmites australis*, and a phenol concentration of 60 ppm. After 4 days of observation, only the *Eichornia crassipes* and the *Salvinia minima* survived.

After the treatment of wastewater with a 1648.06 ppm of phenol, 36271.69 of COD and 2378.82 of BOD, the results obtained in the wetland with *Eichornia crassipes* were 100%, 99.53% and 89.86% of phenol degradation, COD, and BOD respectively. In addition, the results obtained in the wetland with *Salvinia minima* were 100%, 99.93% and 91.89% of phenol degradation, COD, and BOD respectively. Kinetics of the phenol degradation and COD degradation were made in both stages of the treatment.

Key words: Photo-Fenton, phenol, hydrogen peroxide, iron, wetlands, degradation.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, por el crecimiento poblacional y los niveles de contaminación, la humanidad ha empezado a poner mayor atención al cuidado y ahorro de los recursos naturales para poder disponer de ellos, y es por esto que en los últimos años las empresas del sector manufacturero han comenzado a interesarse en la buena disposición de sus aguas residuales ya que estas representan un porcentaje muy alto de la contaminación de las fuentes hídricas.

Una de las industrias que representan un gran foco de contaminación hídrica es la industria productora de resinas fenólicas, la cual por cada tonelada de resina que produce genera 750 l. de agua residual, la cual contiene contaminantes como el fenol y el formaldehído que son difíciles de eliminar por los mecanismos propios de la naturaleza, debido a su baja biodegradabilidad (Araña *et al.*, 2001).

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

La fotocátalisis es una de las tecnologías avanzadas de oxidación donde, por medio de la absorción de la luz por parte del catalizador, se generan radicales libres con alta reactividad, los cuales reducen u oxidan las moléculas hasta convertirlas en compuestos menos complejos como el CO₂ y el H₂O (Arriaga *et al.*, 2007).

Los humedales son áreas saturadas por aguas superficiales o subterráneas que contienen vegetación. En estos se lleva a cabo actividad microbiana que facilita la degradación de los contaminantes (Lara, 1998).

El sistema acoplado planteado en este proyecto, consiste en una primera etapa de foto-Fenton 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, para su posterior tratamiento en un humedal artificial donde se intenta alcanzar la descontaminación total de las aguas.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un sistema acoplado fotocatalisis-Humedales construido para la degradación de compuestos orgánicos de las aguas residuales de la industria productora de resinas fenólicas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.2.1 Evaluar la eficiencia de la fotodegradación de residuos líquidos generados en la producción de resinas fenólicas, empleando un foto-reactor a escala de laboratorio, utilizando luz ultravioleta, TiO_2 y reactivo Fenton como catalizador y peróxido de hidrógeno como coadyuvante a la oxidación, mediante la medición de la concentración final con respecto a la inicial y la disminución de la carga orgánica.
- 1.2.2 Construir un humedal artificial a escala de laboratorio, basados en la revisión bibliográfica, para la degradación de compuestos orgánicos.
- 1.2.3 Evaluar el tipo de planta acuática más apropiada para que el humedal funcione de una manera idónea.

- 1.2.4 Determinar, mediante un diseño de experimentos, las variables que proporcionen las condiciones óptimas de operación de los tratamientos por separado, para la disminución de la concentración de contaminante y de carga orgánica en el agua residual.
- 1.2.5 Analizar los factores finales (DBO, DQO, COT y concentración de contaminante) del acoplamiento entre los procesos de fotocátalisis y humedales construido, con el fin de proponer un proceso complementario que permita destruir compuestos orgánicos a concentraciones permisibles por la legislación nacional.
- 1.2.6 Evaluar el costo- beneficio del proceso de tratamiento como alternativa en el tratamiento de aguas residuales.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 AGUAS FENÓLICAS

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 grandes concentraciones. Estas sustancias, que incluyen el fenol, cresol y otros compuestos fenólicos sustitutos, son la materia prima para la elaboración de una de la más antigua y usada resina sintética en la industria, la resina fenol-formaldehído. Generalmente, una resina de fenol-formaldehído es preparada con formaldehído al 40 % en volumen, proceso en el cual se producen 750 l. de agua residual por cada tonelada de producto final. Cuando se utiliza formaldehído sólido sólo se producen 160 l. de agua de condensación por tonelada de producto final. Estos residuos fenólicos contienen entre 600-2000 ppm de fenol y entre 500-1300 ppm de formaldehído. (Araña *et al.*, 2001)

El fenol es letal para los peces en concentraciones bajas (5-25 ppm.) y producen un sabor desagradable al agua en una concentración de 0.5 ppm, por lo que es considerado como un contaminante de alta prioridad por la agencia de protección del medio ambiente de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés), la concentración total de fenol permitida en aguas aptas para el consumo humano es menor a 0.0005 ppm (Xiao *et al.*, 2006). Además, las empresas tienen el inconveniente de que las plantas de tratamiento de aguas residuales locales sólo aceptan concentraciones de fenol por debajo de 50 ppm, por lo tanto para su descarga segura las aguas residuales fenólicas deben ser tratadas *in situ* en las plantas. (Hidalgo *et al.*, 2002).

Las industrias que producen o usan este tipo de químicos usualmente crean corrientes acuosas que contienen cantidades significativas de fenol (0.1-10 wt. %) (Xiao *et al.*, 2006). Muchos de los tratamientos biológicos y químicos que se utilizan para llevarlas hasta niveles que no ofrezcan peligro alguno son tediosos y difíciles de aplicar debido a la alta solubilidad y estabilidad de este tipo de contaminantes en el agua (Kavitha y Palanivelu, 2004). La adsorción con carbón activado es considerada el proceso más efectivo y económico para remover este tipo de contaminantes en soluciones de agua diluidas. Sin embargo, este proceso requiere de una etapa adicional de regeneración del adsorbente durante la cual el contaminante es usualmente transferido a la fase gaseosa o a una fase orgánica (Polaert *et al.*, 2002).

En Colombia, la legislación para el vertimiento de aguas industriales con este tipo de componentes es bastante estricta en lo que se refiere a los vertimientos líquidos, el artículo 74 – decreto 1594 del 26 de Junio de 1984 reglamenta que la concentración para el control de la carga en el caso del fenol, es de 0.2 ppm, pero se debe tener en cuenta los usos asignados al recurso, dado que se aplicará el valor más restrictivo. En el caso de las aguas potables, el valor es de 0.002 ppm. Con el fin de cumplir dicha reglamentación y preservar los recursos naturales, las industrias colombianas utilizan, generalmente, para la degradación de fenoles dos procesos: la biodegradación y la oxidación química tradicional, sin que con esto se logre un grado óptimo de degradación. (Rubiano *et al.*, 2005)

Algunas investigaciones sobre degradación de componentes fenólicos utilizando algunas técnicas modernas como lo son los procesos avanzados de oxidación ya se han llevado a cabo en el mundo. (Canton *et al.*, 2003; Gernjak *et al.*, 2003; Will *et al.*, 2004; Schwingel de Oliveira *et al.*, 2007; Namkung *et al.*, 2008).

2.2. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Los procesos o tecnologías avanzadas de oxidación (PAO's o TAO's) son métodos de recuperación de aguas que han comenzado a tener un gran atractivo para la degradación de compuestos peligrosos y/o no biodegradables comúnmente presentes en las aguas residuales industriales, como por ejemplo el fenol (Gernjak *et al.*, 2003; Will *et al.*, 2004). Estas técnicas se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los PAO's como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH^\cdot), el cual, después del fluor, es el segundo oxidante más energético. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía y poseen alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunos PAO's, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. (Doménech *et al.*, 2007).

La eficiencia de este tipo de técnicas se basa en la participación de radicales hidroxilo, OH^\cdot los cuales poseen propiedades adecuadas para atacar la mayoría de los compuestos orgánicos y reaccionar $10^6 - 10^{12}$ veces mas rápido que los oxidantes alternativos como el ozono (Gil-Pavas *et al.*, 2005 a; Doménech, *et al.*, 2007). Este radical posee una reactividad no selectiva con una inmensa mayoría de compuestos orgánicos, hecho que lo hace muy atractivo para el tratamiento de aguas residuales. Existe, sin embargo, algunos compuestos de cadena sencilla como los ácidos acético, maléico y oxálico, acetona o cloroformo que no son atacados por estos radicales (Rodríguez, 2003). Estos radicales atacan las moléculas orgánicas llevándolas a la producción de radicales orgánicos de

peróxido y a su conversión final a CO₂, H₂O y sales inorgánicas. Ecuaciones 1-3 (Antoniadis *et al.*, 2007):



Los PAO's son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar una mejora de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores. (Rodríguez, 2003; Doménech, *et al.*, 2007)

Algunas ventajas de los procesos avanzados de oxidación son (Doménech, *et al.*, 2007):

- No sólo cambian de fase al contaminante sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue una mineralización completa del contaminante.
- Usualmente no generan lodos que a veces requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppb).
- En muchos casos consumen mucho menos energía que otros métodos como la incineración.
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables por métodos mas económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

2.2.1 Fotocatálisis

La fotocatalisis hace parte del grupo de tecnologías conocidas como Tecnologías Avanzadas de Oxidación, según la comisión de la IUPAC, es una reacción catalítica que involucra absorción de luz por un catalizador o un substrato, entendiendo como catálisis la acción de un catalizador y como catalizador una sustancia que incrementa la rata de reacción sin modificar el cambio en la energía de Gibbs estándar de la reacción. (Serpone y Emeline, 2002).

En este proceso la luz es capaz de excitar a un semiconductor (catalizador) al grado de hacerlo que se comporte como un material conductor, en la superficie del cual se desarrollan reacciones de óxido-reducción, y estas generan radicales libres muy reactivos que reaccionan con las especies a su alrededor, rompiendo enlaces moleculares y reduciendo u oxidando las moléculas hasta convertirlas en compuestos menos complejos como el CO₂ y el H₂O. Esta reducción en la complejidad molecular generalmente se traduce en una reducción del grado de contaminación o peligrosidad de la especie que se está tratando (Arriaga *et al.*, 2007).

Sustrato + Luz + Catalizador → *Productos + Catalizador* Ecuación 4.

Este método ha sido utilizado exitosamente para degradar compuestos como: fenoles, clorofenoles, nitrobenceno, plaguicidas y otros compuestos orgánicos no biodegradables. Este tipo de fotocatalisis se puede llevar a cabo en varios medios, fase gaseosa, fases líquidas de sustancias orgánicas puras o soluciones acuosas (Arriaga *et al.*, 2007).

Estas técnicas se emplean como un pretratamiento de aguas residuales, modificando la estructura de los contaminantes, los cuales se transforman en sustancias menos nocivas e intermediarios fácilmente biodegradables, permitiendo

entonces que un procedimiento biológico complete la degradación de la carga contaminante después de un tratamiento fotocatalítico (Gil-Pavas *et al.*, 2005 b).

2.2.2 Fotocatálisis heterogénea

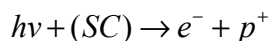
La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de degradación de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos (Gil-Pavas *et al.*, 2005 b). El proceso se lleva a cabo en varias etapas, las cuales se pueden resumir en las siguientes (Herrmann, 1999):

1. Transferencia de reactivos de la fase líquida a la superficie.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida.
4. Desorción de los productos.
5. Eliminación de los productos de la región de interfase.

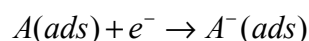
La activación, que se lleva a cabo en la tercera etapa, se rige por el siguiente proceso: al iluminar un semiconductor (catalizador) con fotones que tienen una energía igual o mayor que su energía de gap ($h\nu \geq EG$) se produce una absorción de fotones y la formación de una gran cantidad de pares de electrón-hueco, lo cual disocia en fotoelectrones libres en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia (Herrmann, 1999).

Simultáneamente, con la presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea de acuerdo con el potencial Redox (o nivel de energía) de cada una de las sustancias que se adsorbe; se transfieren electrones hacia

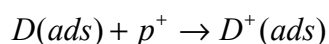
moléculasceptoras, mientras tanto los huecos (+) se transfieren hacia moléculas donantes (Herrmann, 1999).



Ecuación 5.



Ecuación 6.



Ecuación 7.

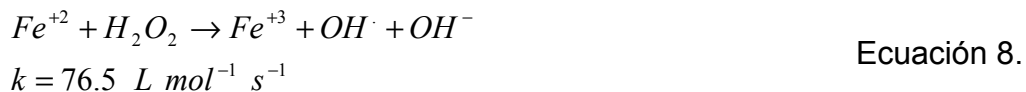
Cada ión formado reacciona secuencialmente para formar tanto los productos intermedios como los finales. Como muestran las ecuaciones 5-7, la excitación fotónica del catalizador parece ser el paso inicial de la activación de la totalidad del sistema catalítico. La energía del fotón está relacionada con la absorción del catalizador y no la de los reactivos, por ende la activación del sistema pasa por la excitación del sólido y no por la de los reactivos: no existe un proceso fotoquímico en la fase absorbida, en un verdadera fotocatalisis heterogénea (Herrmann, 1999).

Existen materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles y la mayoría pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre, lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. La factibilidad del proceso depende críticamente de la estabilidad del catalizador, lo cual limita severamente las opciones de elección de los materiales. (Doménech, *et al.*, 2007).

2.2.3 Fotocatálisis homogénea (Foto-Fenton)

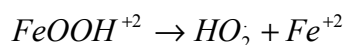
Las reacciones del tipo Fenton se basa en la descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de iones Fe^{+2} en medio ácido generando radicales hidroxilos ($OH\cdot$), los cuales poseen un alto poder oxidante (Potencial de oxidación=2.8 V vs. *Eh*). (Barros *et al.*, 2006). Este tipo de reacciones se deben llevar a cabo a pH entre 2.5 – 3, ya que a estas condiciones de acidez la principal especie presente en la reacción es $Fe(OH)^{+2}$ la cual presenta la mejor absorción de luz y la mayor generación de radicales hidroxilo (Gernjak *et al.*, 2003; Will *et al.*, 2004; Núñez *et al.*, 2007; Schwingel de Oliveira *et al.*, 2007,). Además, la descomposición del peróxido de hidrógeno en un medio ácido es muy rápida lo que contribuye a la generación de radicales hidroxilo (Schwingel de Oliveira *et al.*, 2007).

En la reacción Fenton, sales de hierro reaccionan con peróxido de hidrógeno para generar los radicales hidroxilo como se muestra en la ecuación 8 (Will *et al.*, 2004; Núñez *et al.*, 2007; Schwingel de Oliveira *et al.*, 2007,)



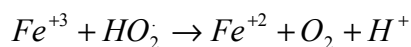
Luego el Fe^{+3} es reducido por la reacción con el exceso de H_2O_2 para obtener de nuevo Fe^{+2} y producir más radicales, esta regeneración del Fe^{+2} da lugar a un mecanismo catalítico. (Ecuaciones 9-11) (Núñez *et al.*, 2007)





$$K_{eq} = 2.7 \times 10^{-3} s^{-1}$$

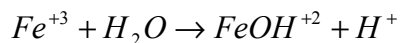
Ecuación 10.



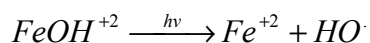
$$k < 2 \times 10^3 L mol^{-1} s^{-1}$$

Ecuación 11.

La velocidad de degradación del contaminante puede ser incrementada considerablemente por medio del proceso de foto-Fenton por la interacción de la luz con los complejos intermedios de la solución produciendo radicales hidroxilos adicionales, el proceso de fotorreducción se muestra a continuación: Ecuaciones 12-13. (Andreozzi y Marotta, 2004; Will *et al.*, 2004; Núñez *et al.*, 2007)



Ecuación 12.



Ecuación 13.

Esta generación de radicales hidroxilos adicionales permite que las concentraciones de Fe^{+2} a emplearse puedan ser de órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional. (Doménech *et al.*, 2007). Estas reacciones ofrecen una degradación exitosa de contaminantes orgánicos con unos costos de operación relativamente bajos y ofrecen la posibilidad del aprovechamiento de la radiación solar. (Núñez *et al.*, 2007)

La mayor ventaja del proceso Fenton es que los reactivos que se utilizan son seguros para la manipulación y son amigables con el medio ambiente. Además, no se requiere de maquinaria complicada ni de sistemas presurizados para el proceso de oxidación, siendo esta una tecnología posible de escalar de laboratorio a escala industrial. La eficiencia de la degradación es acelerada con la irradiación con luz ultravioleta. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un

sistema homogéneo. (Kavitha y Palanivelu, 2004; Antoniadis *et al.*, 2007; Doménech *et al.*, 2007)

El proceso Fenton ha resultado efectivo para la degradación de compuestos como fenoles, fenoles clorados y formaldehído, además, se ha aplicado exitosamente en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables, ya que disminuye apreciablemente la carga orgánica original, aumentando la biodegradabilidad (Doménech *et al.*, 2007). Además, la reacción de foto-Fenton es conocida por ser especialmente apta para el tratamiento de contaminantes aromáticos por su gran efectividad en la degradación de estos tipos de compuestos orgánicos (Gernjak *et al.*, 2003)

2.3 HUMEDALES ARTIFICIALES

Los humedales artificiales son los formados con intervención humana. En este tipo de humedal la profundidad del agua y la distribución de la vegetación pueden ser diseñadas para ser compatibles con el caudal por tratar con el fin de producir la calidad esperada. Los humedales tienen la capacidad de reducir significativamente la concentración de DBO (demanda bioquímica de oxígeno), SS (sólidos suspendidos), nitrógeno, algunos metales pesados, organismos traza y patógenos a través de mecanismos de sedimentación, precipitación, adsorción química e interacción microbiana en la que interviene la vegetación. (Monje, 2000)

Las funciones básicas de los humedales son: (Lara, 1998)

- Fijar físicamente los contaminantes en la superficie del suelo y la materia orgánica.
- Utilizar y transformar los elementos por intermedio de los microorganismos.

- Lograr niveles de tratamiento consistentes con un bajo consumo de energía y bajo mantenimiento.

2.3.1 Clasificación de los humedales

Según la forma como circula el agua en los humedales, estos se clasifican en:

2.3.1.1 Humedales de flujo superficial

Son constituidos por canales impermeables con profundidades relativamente pequeñas (30 a 60 cm) y tienen baja velocidad del flujo. Son plantados con especies emergentes soportadas sobre un sustrato que permite el paso del agua a través de estas. Los contaminantes son removidos del agua lentamente, fluyendo por las capas densas de vegetación del humedal. (Monje, 2000)

2.3.1.2 Humedales de flujo subsuperficial

Están constituidos por canales con un lecho filtrante a través del cual se hace pasar el caudal residual sin que la altura del agua sobrepase la superficie del material de relleno. La profundidad del lecho es función de la penetración de las raíces de la vegetación sembrada, variando entre 30 y 90 cm (Monje, 2000). Existen algunas ventajas de los humedales construidos de flujo subsuperficial con respecto a los de flujo superficial: control de olores y de vectores, aislamiento térmico y una mayor cantidad de biopelícula, debido a que el material de relleno proporciona mayor superficie específica (Arias, 2004).

2.3.2 Componentes de los humedales

2.3.2.1 Agua

La hidrología es el factor de diseño más importante en un humedal artificial porque reúne todas las funciones de este y porque a menudo es el factor primario en el éxito o fracaso del funcionamiento del humedal. (Lara, 1998)

Hay que tener en cuenta:

- Pequeños cambios en la hidrología pueden tener efectos importantes en la efectividad del tratamiento.
- Debido al área superficial del agua y la poca profundidad, los humedales actúan recíprocamente y fuertemente con la atmósfera, a través de la lluvia y la evaporación.
- La densidad de la vegetación afecta fuertemente la hidrología al obstruir los caminos de flujo.

2.3.2.2 Substratos, sedimentos y restos de vegetación

Los substratos en los humedales artificiales incluyen suelo, arena, grava y roca, deben tener como principal característica suficiente permeabilidad para permitir el paso del agua a través de estos.

Los sedimentos y restos de vegetación se acumulan debido a la baja velocidad y a su alta productividad. (Lara, 1998)

La importancia de estos se debe a: (Lara, 1998; Arias, 2004)

- El substrato sirve como soporte para el crecimiento de las plantas.
- La permeabilidad del substrato afecta el movimiento del agua.
- Muchas transformaciones químicas y biológicas se dan dentro del substrato.

- El substrato proporciona almacenamiento para muchos contaminantes.
- La acumulación de restos de vegetación aumenta la cantidad de materia orgánica lo que da lugar a la fijación de microorganismos y es una fuente de carbono, que es la fuente de energía para algunas de las reacciones biológicas que se dan en el humedal.

2.3.2.3 Vegetación

Se clasifican en tres grandes grupos: (Monje, 2000)

- Vegetación emergente:

Son plantas enraizadas en los sedimentos y se desarrollan sobrepasando la superficie.

- Vegetación flotante:

Este tipo de plantas se encuentra sobre el agua, manteniendo sus raíces sumergidas, sin estar fijadas a un soporte.

- Vegetación sumergida:

Estas plantas se encuentran enraizadas en los sedimentos y toda la planta se desarrolla dentro de la columna de agua.

Las principales funciones de la vegetación en el humedal son: (Lara, 1998)

- Las raíces y tallos sumergidos sirven de soporte a las bacterias y mejoran la capacidad de adsorción y filtración del suelo.
- Los tallos superficiales atenúan la radiación solar e intervienen en la transferencia de gases como el oxígeno a la masa de agua.
- Dan lugar a velocidades de aguas bajas y permiten que los materiales suspendidos se depositen.
- Cuando se mueren y se deterioran dan lugar a restos de vegetación.

En los humedales artificiales la tendencia general es plantar una sola especie vegetal o como máximo 2 ó 3 especies diferentes; la implantación de estas es una de las partes fundamentales en la buena ejecución de proyectos de aguas residuales. (Arias, 2004)

2.3.2.4 Microorganismos

Los microorganismos se encargan del tratamiento biológico, en la zona superior del humedal donde predomina la presencia de oxígeno se desarrollan colonias de microorganismos aerobios. En el resto del lecho granular predominan los organismos aerobios y anóxicos (Arias, 2004). Entre los microorganismos presentes en un humedal se encuentran bacterias, levaduras, hongos, y protozoarios. (Lara, 1998)

La actividad microbiana afecta el funcionamiento del humedal en:

- Transforma a un gran número de sustancias orgánicas e inorgánicas en sustancias inocuas o insolubles.
- Altera las condiciones de potencial redox del substrato y así afecta la capacidad de proceso del humedal.
- Está involucrada en el reciclaje de nutrientes.

Las poblaciones microbianas se ajustan a los cambios en el agua que les llega y se pueden extender rápidamente cuando se tiene la suficiente energía, sin embargo, estas pueden verse afectadas por sustancias tóxicas. (Lara, 1998)

2.4 ALGUNOS ANTECEDENTES DE PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.

Tabla 1. Antecedentes de tratamiento de aguas residuales.

Autores	Parámetro a degradar	Proceso utilizado	Degradación alcanzada (%)
Araña <i>et al.</i> , 2001	Cantidad de fenol	Foto-Fenton	90-95%
Canton <i>et al.</i> , 2003	Cantidad de fenol	Ozonificación	100%, 74%, 50%
Chen <i>et al.</i> , 2006	DQO, DBO y SS	Humedales (<i>P.communis</i>)	61%, 89% y 81%
Fortuny <i>et al.</i> , 1998	Cantidad de fenol	Oxidación húmeda con carbón activado como catalizador.	30% - 48%
Hidalgo <i>et al.</i> , 2002	Cantidad de fenol	Degradación biológica (<i>Rhodococcus erythropolis</i>)	49 %, 55 %
Kargi y Eker, 2005	Cantidad 2,4-diclorofenol	Degradación biológica (<i>Pseudomonas putida</i>)	13%, 35 %
Katsumata <i>et al.</i> , 2004	Cantidad de Bisfenol A	Foto-Fenton	90 %
Kavitha y Palanivelu, 2004	Cantidad de fenol	Fenton, foto-Fenton (Solar, artificial)	41%, 96%, 97%

Kumar <i>et al.</i> , 2005	Cantidad de fenol y catecol	Degradación biológica (<i>Pseudomonas putida</i>)	100 %
Gil-Pavas <i>et al.</i> , 2005 a.	Cantidad cromohexavalente 4-clorofenol	Fotocatálisis heterogénea	87.34%, 72.32%
Manojlovic <i>et al.</i> , 2007	Cantidad de fenol	Ozonificación	76.7%, 80%
Merlin <i>et al.</i> , 2002	DQO, DBO, SS, nitrógeno y fósforo	Humedales (<i>Typha latifolia</i> , <i>Phragmites australis</i> , <i>Scirpus maritimus</i> .)	93.6%, 93.6%, 95.6%, 57%, y 69%
Rahmani y Sternberg, 1999	Cantidad de plomo	Humedales	60 % - 90 %
Schwingel de Oliveira <i>et al.</i> , 2007	Cantidad de fenoles	Fenton, foto-Fenton	95%
Xiao <i>et al.</i> , 2006	Cantidad de fenol	Reactor de membrana Extractiva	95 %
Zainal <i>et al.</i> , 2005	Colorantes	Fotocatálisis heterogénea	90.3%, 98.5%, 92.4%, 60.3%, 70.1%

Tabla 2. Antecedentes de tratamientos acoplados para aguas residuales

Autores	Tipo de agua	Proceso acoplados	Degradación alcanzada (%)
Antoniadis <i>et al.</i> , 2007	Aguas municipales	Foto-Fenton / humedales artificiales	94%
Gil-Pavas <i>et al.</i> , 2005 b	Aguas residuales con cianuro	Fotocatálisis heterogénea / bioremediación	99.86%
Ledakowicz <i>et al.</i> , 2001	Aguas residuales industria textil	Fotocatálisis/ bioremediación	100 %

3 DESCRIPCIÓN DEL EFLUENTE

El efluente tratado en este proyecto 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 grandes concentraciones. (Araña *et al.*, 2001)

En la Tabla 3 se encuentran las principales características del efluente a tratar en el proyecto y la figura 1 muestra la condición inicial de la muestra a tratar.

Tabla 3. Características iniciales del efluente

Parámetro	Unidades	Valor
Fenol	(mg/L)	1648.064
DQO	(mg/L)	36271.691
DBO	(mg/L)	2378.820
COT	(mg/L)	10876.140
pH	-	4.31
Color	-	Transparente

Figura 1. Muestra inicial de contaminante



4 METODOLOGÍA

En este proyecto se evaluó el acoplamiento entre un proceso de oxidación avanzado (fotocatálisis) y un proceso biológico (humedal artificial), como una alternativa técnica y económicamente viable en el tratamiento de aguas residuales provenientes del proceso de producción de resinas fenólicas, con el propósito de disminuir las concentraciones de fenol, DQO, DBO y COT. Para realizar el seguimiento al proceso de descontaminación se midieron las variables mencionadas, antes y después del tratamiento y se calculó el porcentaje de degradación del contaminante monitoreando dichos parámetros.

La metodología empleada comprende las siguientes etapas:

1. Búsqueda bibliográfica.
2. Obtención de la muestra del proceso de producción de resinas fenólicas provenientes de una empresa ubicada en el Valle de Aburrá.
3. Montaje de las técnicas analíticas para la cuantificación de fenol, DQO y DBO₅.
4. Construcción del foto-reactor.
5. Realización de ensayos preliminares en fotocatalisis heterogénea y homogénea con el fin de determinar cuál de las dos es más eficiente y los intervalos en los que se evaluaron las variables que afectan la degradación del fenol, en el diseño de experimentos.
6. Desarrollo de los ensayos experimentales, con base en un diseño de experimentos de superficie de respuesta, en el cual se evaluó concentración inicial de hierro (Fe^{+2}), fenol y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). 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.

7. Realización de las cinéticas de degradación de fenol, DQO, y COT, mediante la aplicación de las condiciones óptimas encontradas para cada una de las variables evaluadas
8. Construcción de humedales artificiales de flujo superficial.
9. Acoplamiento entre los dos sistemas.
10. Realización de la evaluación costo-beneficio del proceso.
11. Realización de un análisis de los resultados.

4.1 MATERIALES Y EQUIPOS

A continuación se listan los materiales y equipos empleados para el desarrollo de la investigación.

4.1.1 Reactivos

- Ácido sulfúrico al 98% grado analítico MERCK.
- Ácido sulfúrico al 20% MERCK.
- Solución de dicromato de potasio 0.25 N MOL LABS.
- Solución de dicromato de potasio 0.016 M preparada en el laboratorio MERCK.
- Solución indicadora de ferroína preparada en el laboratorio.
- Solución titulante FAS 0.1N preparada en el laboratorio.
- Agua desionizada.
- Peróxido de hidrógeno al 35 % Multiquim.
- Sulfato de hierro heptahidratado grado analítico marca Merck
- Dióxido de titanio Degussa P25.
- Sulfato de mercurio grado analítico Carlo Erba.
- Sulfato de plata analítico Carlo Erba.
- 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.
- Beakers de 250, 100, 50 ml.
- Tubos de digestión.
- Balones volumétricos de 25, 50 y 100 ml.
- pH-metro marca METROHM.
- Bureta de émbolo Titronic Universal marca Schott.
- Termoreactor Spectroquant TR 420 marca Merck.
- Balanza Adventurer TM OHAUS con precisión de 0.01 g.
- Agitador magnético marca Corning.
- HPLC LC 1200 Series Quaternary
- Cámara de incubación Dr. Calderón
- Bombas de aire Elite 800
- Bombas sumergibles Desuu SP 980.
- Horno Heraeus UTG
- Caja medidora de presión Dr. Calderón
- Botella respirométrica
- Foto-reactores
- Cajas Petri

4.2 ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DEL FOTO-REACTOR.

Los ensayos en fotocatalisis se llevaron a cabo en un foto-reactor cilíndrico (Figura 2a, 2b)

Figura 2. Foto-reactor



(a)



(b)

Las especificaciones técnicas del equipo son:

- Volumen: 500 mL.
- Número y tipo de lámparas: 4 lámparas de 254 nm. Marca Phillips TUV G8 T5 8W.
- Agitador Magnético
- Sistema de aireación: Bomba de aire Elite 800 37.9 L/h.

4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.3.1 Medición del porcentaje de degradación de fenol

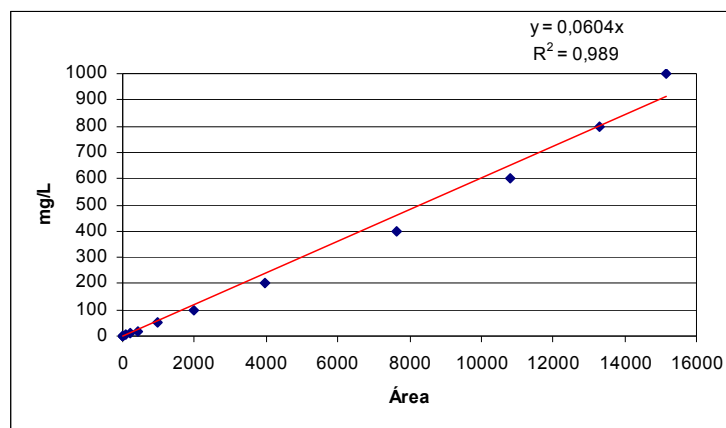
La concentración de fenol fue medida en el laboratorio de Análisis Instrumental de la Universidad Eafit, utilizando la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (Figura 3).

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 que opone 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 3), 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 .

Figura 3. Equipo para HPLC.



Figura 4. Curva de calibración para fenol.



Para medir finalmente la concentración de fenol presente en las muestras se utiliza la curva de calibración para el fenol (Figura 4), en la cual con el área bajo la curva mostrada por el espectro resultante del HPLC en un tiempo determinado, el cual es específico para cada compuesto, se halla la concentración respectiva. Esta curva fue elaborada realizando mediciones en el HPLC de soluciones sintéticas con una concentración conocida de fenol

4.3.2 Medición de la DQO

El procedimiento empleado para medir la DQO fue el método estándar de reflujo cerrado 5020B (APHA, 1992).

4.3.3 Medición de la DBO₅

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 DBO₅ 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.
- Tomar datos de presión cada día a la misma hora teniendo en cuenta la temperatura, una vez realizada la medida agitar.
- Calcular la DBO₅, utilizando la hoja de cálculo del proveedor, la cual se basa principalmente en la ley de los gases ideales.

4.3.4 Medición del COT

La medición de Carbono Orgánico Total (COT) fue realizada en la SIU (Sede de Investigaciones Universitarias), por el método APHA 5310 (APHA, 1992).

4.4 ENSAYOS PRELIMINARES

4.4.1 Procedimiento Experimental

Se realizaron ensayos preliminares en fotocatalisis homogénea y heterogénea (Tabla 4), con el fin de determinar cuál de los dos procesos de oxidación avanzada presentaba mejores resultados con respecto al porcentaje de degradación de fenol en la primera etapa del sistema acoplado. A continuación se describe el procedimiento de los ensayos preliminares para esta etapa, para los cuales se empleó un foto-reactor con capacidad de 500 ml en operación batch. Las condiciones de operación fueron definidas con base en trabajos realizados anteriormente en fotocatalisis.

Se emplearon 300 ml de solución de la muestra original variando las condiciones de pH, Fe^{+2} y H_2O_2 como se ve en la tabla 4. El montaje utilizado para todos los ensayos se muestra en la figura 5.

Figura 5. Montaje para fotocatalisis.



Tabla 4. Diseño de los ensayos preliminares de fotocátalisis heterogénea y homogénea.

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA					
Tiempo (h)	TiO₂ (g/L)	H₂O₂ (ml/L)	pH		% Degradación de fenol
2	0.2	0	Natural		1.51%
2	0.5	4	Natural		0.00%
3	0.5	1	2.92		3.50 %
4	0.5	3	2.95		4.00 %
6	0.5	3	2.95		6.04%
FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA					
Tiempo (h)	FeSO₄ 7H₂O (g/L)	H₂O₂ (ml/L)	Reinyección (h)	pH	% Degradación de fenol
6	0.50	2	2, 3, 4, 5	3	60.43%
6	0.50	2	1, 2, 3, 4, 5	2.96	79.15%
6	0.50	2	3, 4, 5	2.96	55.38%
6	0.50	2	2, 4, 5	2.94	60.46%
6	0.50	2	1, 2, 3, 4, 5	2.94	68.92%
6	0.50	2	3, 4, 5	2.94	13.02%

4.4.2 Determinación de las variables de operación

4.4.2.1 Cantidad de catalizador: En la fotocatalisis heterogénea se utilizaron entre 0.2-0.5 g/L, dosis que se encuentran en el intervalo que se utiliza según la literatura para el TiO₂ tipo Degussa (Rubiano *et al.*, 2005)

Para los ensayos realizados para la fotocatalisis homogénea se utilizó como fuente del hierro, sulfato de hierro heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) debido a que esta sal de hierro, al igual que los complejos de hierro y el hierro en polvo, son las fuentes más usadas para este tipo de procesos (Schwingel de Oliveira *et al.*, 2007). La cantidad adicionada de FeSO₄·7H₂O equivale a una concentración en la solución de 100 ppm de Fe⁺².

4.4.2.2 Cantidad de H₂O₂: La cantidad de coadyuvante utilizada osciló entre 0-4 ml/L para los ensayos en fotocatalisis heterogénea, y para los ensayos en foto-Fenton se utilizó una dosis constante de 2 ml/L, tanto en la adición inicial como en las reinyecciones.

4.4.2.3 Concentración de la muestra: La cantidad de contaminante utilizada en todos los ensayos preliminares fue la concentración original con el fin de realizar una comparación en el porcentaje de degradación bajo las diferentes condiciones, sin embargo, las reducciones mayores se obtienen en concentraciones diluidas.

4.4.2.4 pH: Para los ensayos en fotocatalisis heterogénea se llevaron a cabo ensayos en pH natural de la muestra y bajo condiciones ácidas, condiciones bajo las cuales, según la literatura, se obtienen porcentajes de degradación elevados utilizando TiO₂ como catalizador (Rubiano *et al.*, 2005). El pH utilizado para los ensayos en la fotocatalisis homogénea oscilaba entre 2.9 – 3, puesto que este tipo de reacciones se favorecen bajo condiciones ácidas (Gernjak *et al.*, 2003; Will *et al.*, 2004; Núñez *et al.*, 2007; Schwingel de Oliveira *et al.*, 2007,). Además, el

hierro a pH > 3 se precipita en forma de hidróxido (Canton *et al.*, 2003; Rodríguez 2003; Antoniadis *et al.*, 2007). Bajo condiciones ácidas, los productos formados durante el proceso de foto-Fenton como el ácido acético y el ácido oxálico, se comportan como compuestos foto-activos lo que ayuda a su degradación y mineralización. (Khavita y Palanivelu, 2004).

4.4.2.5 Luz UV: Los ensayos se realizaron con irradiación de una fuente artificial de rayos UV de 254 nm, con los cuales se buscaba aumentar la velocidad de degradación del fenol, aprovechando la presencia de fotones los cuales estimulan la regeneración del ion de hierro para la producción cíclica de radicales hidroxilo. (Andreozzi y Marotta, 2004; Kavitha y Palanivelu, 2004; Will *et al.*, 2004; Antoniadis *et al.*, 2007; Núñez *et al.*, 2007). El proceso de foto-Fenton utilizando radiación UV degrada los compuestos intermedios formados por la oxidación del fenol de una manera más efectiva comparado con la utilización de la luz solar o la no utilización de luz (Kavitha y Palanivelu, 2005).

4.4.2.6 Reinyección de H₂O₂: Se realizaron reinyecciones de H₂O₂ en los ensayos cuyos tiempos de reacción eran mayores a 2 horas, esto con el fin de garantizar la existencia de radicales hidroxilo y así promover una mejor degradación de los contaminantes comparado con lo que se puede obtener con una única adición, de esta manera se evita el consumo total del peróxido de hidrógeno lo cual lleva a un incremento en la generación de radicales hidroxilo (Araña *et al.*, 2001; Schwingel de Oliveira *et al.*, 2007).

4.4.3 Adaptación de humedales al fenol

Se construyeron cuatro humedales utilizando diferentes especies de plantas acuáticas: *Pistia stratiotes* (figura 6), *Eichornia crassipes* (figura 7), *Salvinia minima* (figura 8), *Phragmites australis* (figura 9). Cada humedal estaba constituido

por una capa de de grava de 2-3 cm de alto, agua, la cual era recirculada y burbujeada, y microorganismos.

Figura 6. *Pistia stratiotes*



Figura 7. *Eichornia crassipes*



Figura 8. *Salvinia minima*



Figura 9. *Phragmites australis*



A cada uno de los humedales se adicionó una concentración de fenol de 60 ppm aproximadamente, a excepción del humedal del *Phragmites australis*, ya que la densidad de vegetación era mas baja, adicionando una cantidad de muestra original proveniente del proceso de producción de resinas fenólicas. Se realizó seguimiento durante 4 días a los humedales y, con el fin de descartar la evaporación de fenol, se construyó un quinto humedal con las mismas condiciones que los anteriores pero sin vegetación (Tabla 5)

Tabla 5. Acoplamiento de los humedales al fenol.

Especie	Concentración inicial fenol (ppm.)	Concentración final fenol (ppm.)	% de degradación de fenol
<i>Eichornia crassipes</i>	60.52	42.70	29.44
<i>Pistia stratiotes</i>	59.01	48.14	18.42
<i>Salvinia minima</i>	57.80	14.25	75.35
<i>Phragmites australis</i>	34.18	26.03	23.84
-----	64.08	60.03	6.32

Como se observa en la tabla 5 en todos los humedales se logró degradar fenol, sin embargo, la *Pistia stratiotes* y el *Phragmites australis* a estas concentraciones de fenol se murieron, por lo tanto para el acoplamiento con fotocátalisis sólo se tomaron en cuenta la *Eichornia crassipes* y la *Salvinia minima*.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para el diseño de experimentos se seleccionó la fotocatalisis homogénea debido a que esta presentó mejores resultados en los ensayos preliminares (Tabla 4) lo que coincide con estudios realizados anteriormente para la degradación de fenol mediante ambas técnicas (Spacek y Bauer, 1995; Oller, 2003), y con lo reportado por Malato *et al.*, 2007, que para tratar aguas residuales con concentraciones del contaminante mayores a 10 mg/L se obtienen mayores eficiencias con la fotocatalisis homogénea. Los procesos homogéneos comparados con los heterogéneos poseen baja resistencia a la transferencia de masa entre las fases y favorecen la degradación más rápida de los contaminantes (Kavitha y Palanivelu, 2004).

Se mantuvo constante el pH, el cual fue ajustado con ácido sulfúrico grado analítico a un valor de 3, el volumen de la muestra en 150 ml, el tiempo de reacción y la longitud de onda de la radiación (Tabla 6). Con los datos obtenidos se comprueba la efectividad del proceso de foto-Fenton en la mineralización de compuestos orgánicos aromáticos en soluciones acuosas reportadas en la literatura (Gernjak *et al.*, 2003; Rodríguez 2003).

Tabla 6. Parámetros para el diseño de experimentos.

PARÁMETRO	VALOR
pH	3
Volumen (ml)	150
Tiempo (h)	2
Longitud de onda (nm)	254

La metodología utilizada para realizar el diseño de experimentos fue la de superficie de respuesta, la cual es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas que son útiles para la modelación y el análisis de problemas donde la variable de respuesta está influenciada por varios factores y el objetivo es optimizar la respuesta (Montgomery, 2005). Para tal fin se utilizó el software estadístico Statgraphics 5.1, donde cada una de las variables se estudió en tres niveles (Tabla 7) y como variable de respuesta se tomó el porcentaje de degradación de fenol. Los ensayos (Tabla 8) se realizaron por duplicado. (Statgraphics Plus for Windows 5.1, 1999-2004)

Tabla 7. Niveles de las variables del diseño de experimentos

VARIABLE	NIVEL 1	NIVEL 2	NIVEL 3
Fe ⁺² (mg/L)	100	175	250
H ₂ O ₂ (ml/L)	2	3	4
Dilución	1	2	3

Las concentraciones de fenol para las diluciones utilizadas en el diseño de experimento que se muestran en la tabla 7 son de 975.55 ppm, 1231,44 ppm y 1648,06 ppm para la dilución 1, 2 y 3 respectivamente.

5.1.1 Análisis del diseño de experimentos

Para el análisis del diseño de experimentos se utilizaron herramientas estadísticas como la tabla ANOVA, el diagrama de Pareto, la gráfica de Superficie de Respuesta y las interacciones de las variables, para determinar las condiciones óptimas para la degradación de fenol. Los resultados obtenidos en el porcentaje de degradación de fenol en el diseño de experimentos se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Resultados del diseño de experimentos para fotocatalisis. (Statgraphics)

Bloque	Fe ⁺² (mg/L)	H ₂ O ₂ (ml/L)	Dilución	% Degradación fenol
1	100	4	2	40.73%
1	250	4	2	48.18%
1	175	4	3	22.31%
1	175	3	2	40.91%
1	100	3	1	59.92%
1	175	3	2	40.20%
1	175	2	1	49.58%
1	250	3	1	70.65%
1	100	3	3	6.27%
1	175	4	1	88.25%
1	100	2	2	13.96%
1	175	3	2	45.26%
1	175	2	3	10.21%
1	250	2	2	28.81%
1	250	3	3	15.32%
2	100	4	2	39.88%
2	250	4	2	56.55%
2	175	4	3	15.76%
2	175	3	2	42.79%
2	100	3	1	62.48%
2	175	3	2	41.49%
2	175	2	1	62.52%
2	250	3	1	77.71%
2	100	3	3	7.71%
2	175	4	1	74.14%
2	100	2	2	12.09%
2	175	3	2	38.14%
2	175	2	3	11.94%
2	250	2	2	27.46%
2	250	3	3	16.66%

El mecanismo que se lleva a cabo en la oxidación del fenol por medio de la técnica del foto-Fenton, se inicia con el ataque de los radicales hidroxilo al fenol lo que genera la formación de compuestos intermedios. Luego se produce la descomposición de estos productos intermedios en productos sin anillos aromáticos como el ácido glioxálico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido fumárico y ácido maleico, los cuales pueden ser removidos por un post-tratamiento biológico (Chedeville *et al.*, 2005), en este caso los humedales artificiales.

En todos los ensayos realizados, tanto preliminares como en el diseño de experimentos se presentó un cambio de coloración de las aguas al adicionarles el H₂O₂ y la sal de hierro; el color de la solución cambió de incoloro a un color oscuro, esto debido a la formación de compuestos orgánicos similares al grupo de los taninos y complejos de hierro solubles, causados por la interacción de los compuestos intermedios; formados en la oxidación del fenol, con el hierro presente e iba aclarándose a medida que avanzaba la reacción de oxidación, lo cual concuerda con lo reportado por la literatura (Araña *et al.*, 2001; Kavitha y Palanivelu, 2004; Will *et al.*, 2004). El mayor porcentaje de degradación de fenol fue de 88,25%, el cual se alcanzó adicionando 175 mg/L de Fe⁺² y 4 ml/L de H₂O₂ a la dilución 1. Como era de esperarse se obtuvo la mayor degradación de fenol en la dilución con una concentración inicial de contaminante menor ya que la reducción del fenol disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de fenol (Canton *et al.*, 2003), esto es lógico, debido a que la solución empleada es agua residual proveniente de una industria, la cual tiene gran cantidad de sustancias, como fenoles, formaldehído, butanol, metanol, entre otros, lo cual dificulta el proceso de degradación.

5.1.1.1 Análisis de varianza

La tabla ANOVA (Análisis de Varianza) permite determinar los factores más significativos del proceso de degradación de fenol por el proceso de foto-Fenton con un intervalo de confianza del 95%, es decir, se aceptan como significativos aquellos que tienen un valor-P (error) menor de 0.05

Tabla 9. Tabla ANOVA para fotocatalisis (Statgraphics 5.1)

Factor	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrado	Relación- F	Valor- P
A: Fe ⁺²	603.931	1	603.931	28.66	0.0000
B: H ₂ O ₂	1789.92	1	1789.92	84.95	0.0000
C: Dilución	12048.9	1	12048.9	571.83	0.0000
AA	194.198	1	194.198	9.22	0.0068
AB	4.65125	1	4.65125	0.22	0.6438
AC	7.9202	1	7.9202	0.38	0.5471
BB	61.2244	1	61.2244	2.91	0.1046
BC	147.662	1	147.662	7.01	0.0159
CC	78.1501	1	78.1501	3.71	0.0692
Bloques	1.52325	1	1.52325	0.07	0.7909
Total error	400.347	19	21.0709		
Total	15354.2	29			
R² = 97.3926%					
R² (ajustado para los grados de libertad) = 96.2192%					

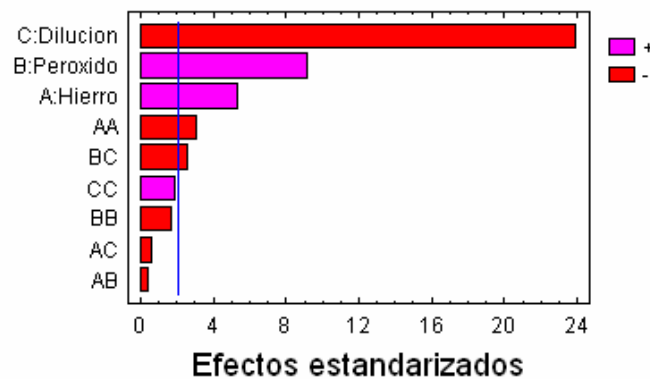
De los valores de la tabla 9 se observa que la cantidad de Fe⁺², la cantidad de H₂O₂ y la concentración inicial de la muestra son factores significativos en la

degradación de fenol utilizando fotocátalisis homogénea; igualmente las interacciones entre la cantidad de H_2O_2 - concentración inicial de fenol, y cantidad de Fe^{+2} - cantidad de Fe^{+2} debido a que presentan valores- P menores a 0.05. Se obtuvo un valor de $R^2 = 97.3926 \%$, lo cual indica que el modelo explica la variabilidad en el porcentaje de degradación de fenol en un 97.3926%.

5.1.1.2 Diagrama de Pareto

El diagrama de Pareto (Figura 10) es una gráfica donde se pueden observar los factores más significativos del proceso de degradación de fenol, los cuales están representados por barras horizontales. Todos los valores que sobrepasan la línea vertical, son considerados importantes dentro del proceso de degradación. Otra informaron adicional que se puede inferir es qué factores son directa o inversamente proporcionales a la variable de respuesta, por ejemplo, el grado de dilución de la solución es inversamente proporcional a la variable de respuesta, lo que quiere decir que una disminución en la concentración inicial del contaminante favorece el proceso de degradación; el aumento en la dosificación de peróxido de hidrógeno beneficia el proceso de oxidación. (Gil-Pavas *et al.*, 2005 a).

Figura 10. Diagrama de Pareto estandarizado para fotocátalisis (Statgraphics 5.1)



Como se puede observar en el diagrama de Pareto (Figura 10) los factores que afectan la degradación de fenol son: la concentración inicial de fenol, la cual está representada por la dilución y se relaciona de manera inversamente proporcional con el porcentaje de degradación del contaminante, lo cual coincide con trabajos realizados utilizando concentraciones bajas para la degradación de fenol por medio de procesos avanzados de oxidación (Araña *et al.*, 2001; Canton *et al.*, 2003; Gernjak *et al.*, 2003; Rodríguez 2003; Kavitha y Palanivelu, 2004; Will *et al.*, 2004; Schwingel de Oliveira *et al.*, 2007.); la cantidad de H₂O₂ y la cantidad de Fe⁺², las cuales son directamente proporcionales a la variable de respuesta; y las interacciones H₂O₂ -dilución y Fe⁺²- Fe⁺² que son inversamente proporcionales al porcentaje de degradación de fenol. La variable más significativa es la concentración inicial del contaminante en la muestra a tratar.

5.1.1.3 Gráficas de superficie de respuesta estimadas

Las figuras 11, 12 y 13, muestran las gráficas tridimensionales de superficie de respuesta, las cuales relacionan el porcentaje de degradación de fenol con las dos variables evaluadas, cantidad de H₂O₂ y Fe⁺², para cada una de las diluciones tratadas durante tres horas.

Figura 11. Superficie de respuesta para la degradación de fenol con respecto a la dilución 1 (Statgraphics 5.1).

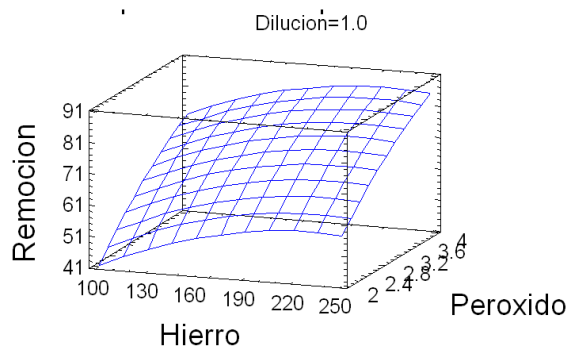


Figura 12. Superficie de respuesta para la degradación de fenol con respecto a la dilución 2 (Statgraphics 5.1).

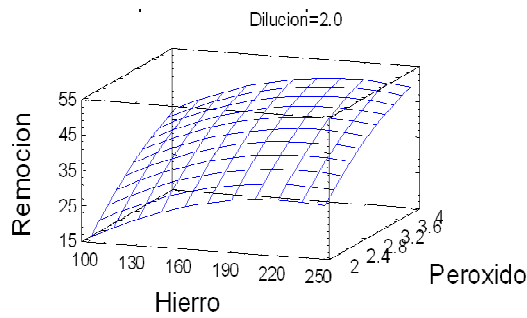
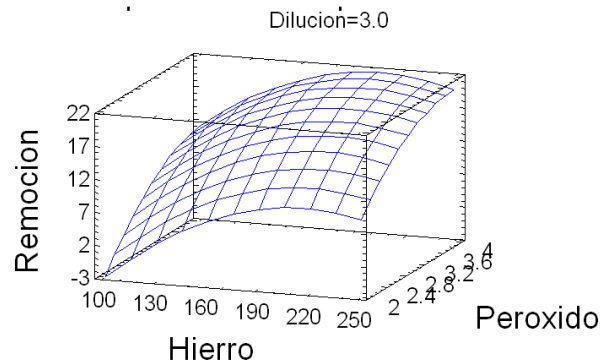


Figura 13. Superficie de respuesta para la degradación de fenol con respecto a la dilución 3 (Statgraphics 5.1).



En las figuras anteriores se puede observar que tanto la cantidad de Fe^{+2} como la cantidad de H_2O_2 son factores que afectan el porcentaje de degradación de fenol, siendo el H_2O_2 el más significativo. Igualmente, se puede observar que la dilución con la que se obtiene un mayor porcentaje de degradación de fenol es la más diluida, es decir la dilución 1. Adicionalmente, se observa que independientemente

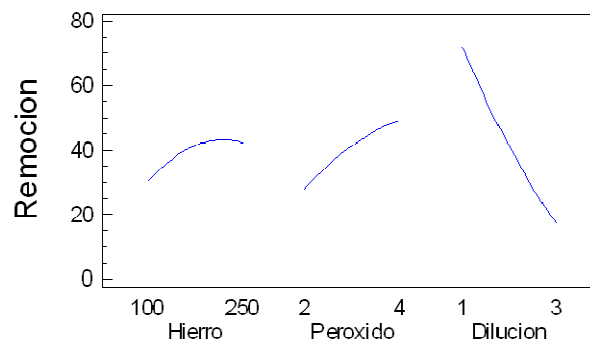
de la concentración inicial del contaminante un incremento en la concentración de H_2O_2 y Fe^{+2} favorece el proceso de degradación.

En las figuras anteriores la velocidad de reacción tiende a incrementarse con el incremento de la concentración de iones de hierro y peróxido de hidrógeno. Sin embargo, las cantidades adicionadas de ambos reactivos se deben monitorear ya que los iones Fe^{+2} y el H_2O_2 no solo reaccionan para formar radicales hidroxilo sino también compuestos que compiten con los contaminantes a degradar por los radicales hidroxilo reduciendo así la eficiencia de la reacción (Parsons, 2004; Muñoz, 2006).

5.1.1.4 Gráfico de efectos principales para % degradación de fenol

La figura 14 muestra el comportamiento de las tres variables evaluadas en el diseño de experimentos.

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



Como se puede observar en la figura 14, al aumentar la cantidad de hierro utilizada en el proceso de foto-Fenton se aumenta el porcentaje de degradación de

fenol, sin embargo, llega a un punto donde comienza a disminuir el porcentaje de degradación, debido al exceso de Fe^{+2} que atrapa los radicales hidroxilo inhibiendo la reacción, este efecto está relacionado con la formación del sólido oscuro disperso en la solución, el cual es formado por la presencia de un complejo de hierro-pirogalol, el cual disminuye la actividad catalítica del proceso fotocatalítico, debido a que el hierro adicionado al proceso se adhiere al complejo y no participa en la reacción de oxidación, en la figura se observa que la curva presenta un pico que indica la cantidad óptima de Fe^{+2} dentro del intervalo evaluado (Hunter, 1997; Al-Tawabini, 2003; He y Lei, 2004).

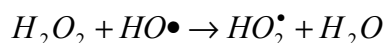
Otro aspecto que podría interrumpir el proceso de mineralización es la formación de compuestos indeseados con el ión Fe^{3+} (ecuación 17) ya que estos compuestos obstaculizan la regeneración del Fe^{2+} (Maciel *et al.*, 2004)



El efecto anterior se disminuye con el uso de la luz, ya que esta ayuda a la fotoreducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} (Ruppert y Buer, 1993), igualmente se puede reducir este efecto con la adición de una mayor dosis de H_2O_2 para evitar las reacciones indeseadas y favorecer la reacción deseada (Torrades *et al.*, 2003), teniendo en cuenta las limitaciones que genera un aumento en la cantidad adicionada de este. La cantidad adicionada de hierro debe ser controlada ya que esta aumenta la cantidad de carbón orgánico total y por ende se presentan menores porcentajes de mineralización, igualmente para altas concentraciones de iones de hierro es necesario un control más estricto del pH para evitar la precipitación de los hidróxidos de hierro (Paterlini y Pupo, 2005).

La curva del H_2O_2 es creciente, lo que indica que al aumentar la cantidad de este aumenta la degradación de fenol, ya que se tiene mayor fuente para la producción de radicales hidroxilo, sin embargo, existe un punto donde debido a las altas

concentraciones de H_2O_2 se pueden presentar efectos perjudiciales como la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, y la competencia entre el H_2O_2 y los contaminantes orgánicos por reaccionar con los radicales hidroxilos para la formación de radicales menos reactivos como lo es el HO_2 (ecuación 18), reduciendo así, la eficiencia del proceso (Paterlini y Pupo, 2005; Kajitvichyanukul y Suntronvipart, 2006; Pérez-Moya *et al.*, 2006; Nuñez *et al.*, 2007). En el intervalo de concentraciones de H_2O_2 evaluado no se presentó inhibición de la reacción, es decir no hubo exceso de H_2O_2 .



Ecuación 18.

La concentración inicial del contaminante en la muestra a tratar tiene gran influencia en el resultado final, a mayor dilución se presenta mayor degradación del contaminante, lo cual se da porque existe una mayor cantidad de oxidantes por cantidad de contaminante.

5.2 FOTO-FENTON

5.2.1 Condiciones óptimas de operación en la fotocatalisis

Con el fin de evaluar las cinéticas de degradación de fenol se utilizaron las condiciones óptimas calculadas por el software estadístico Statgraphics 5.1 para las variables que tienen un efecto importante sobre este proceso, cantidad inicial de Fe^{+2} , H_2O_2 y concentración inicial del contaminante (Tabla 10), manteniendo constante el volumen de muestra en 250 mL, longitud de onda de la radiación, pH=3 y el tiempo de reacción.

Tabla 10. Condiciones óptimas de operación.

Condición	Valor
Fe ⁺²	222.12 mg/l
H ₂ O ₂	4 ml/l
Dilución	1 (1/4)

5.2.2 Cinéticas de degradación en foto-Fenton

Aunque las condiciones óptimas indican que la dilución 1 es la mejor, se realizaron ensayos con un tiempo de reacción de tres horas con las tres diluciones, ya que no se busca una degradación total de fenol en la etapa de fotocátalisis sino una degradación parcial para que el sistema acoplado sea lo mas eficiente posible.

Los ensayos se realizaron con reinyección de H₂O₂ a los 15, 60 y 120 minutos, debido a que de esta manera se garantiza la existencia de una mayor cantidad de radicales hidroxilo, lo que favorece el proceso oxidativo (Antoniadis *et al.*, 2007; Núñez *et al.*, 2007)

5.2.2.1 Cinéticas de degradación de fenol

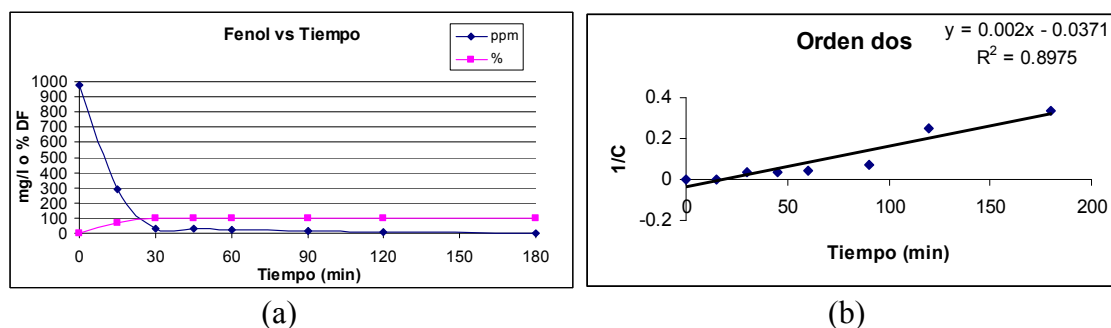
- **Cinética de la degradación de fenol para la dilución 1.**

La Tabla 11 presenta la concentración y el porcentaje de degradación de fenol durante el proceso de fotocátalisis homogénea utilizando la dilución 1.

Tabla 11. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con la dilución 1.

Tiempo (min)	Concentración (ppm.)	% Degradación Fenol
0	975.552	0.00%
15	292.352	70.03%
30	30.848	96.84%
45	30.208	96.90%
60	23.424	97.60%
90	13.952	98.57%
120	3.968	99.59%
180	3.008	99.69%

Figura 15. Cinética de la degradación de fenol con la dilución 1.



La tabla 11 y la figura 15a, muestran como la degradación de fenol aumenta a medida que transcurre el tiempo, se observa una reducción drástica en los primeros 15 minutos de la reacción (70%), en este punto se realizó la segunda dosificación de H_2O_2 alcanzando un porcentaje de degradación del 96.84% en el minuto 30 de la reacción, durante los 30 minutos siguientes el valor de la concentración de fenol no cambia, en este punto (60 minutos de reacción) se adiciona la otra cantidad de H_2O_2 , la disminución de la concentración de fenol se hace lenta, alcanzando un porcentaje de degradación del 99.59% en dos horas de

reacción, al realizar la última dosificación (120 minutos) el porcentaje de degradación no varía significativamente, obteniendo un porcentaje máximo del 99.69% en tres horas de reacción. Se puede observar que en los primeros 30 minutos de reacción se obtiene el mayor porcentaje de degradación, comparado con los otros tiempos, en los cuales el porcentaje de degradación aumenta mínimamente, ya que al comienzo de la reacción existe una alta concentración de iones de hierro los cuales transforman rápidamente los compuestos fenólicos en productos intermedios de oxidación como hidroquinona y catecol (Kavitha y Palanivelu, 2004).

Siguiendo los modelos de las cinéticas, se ajustaron los datos para predecir el comportamiento de la reacción en un tiempo y concentración determinados. Una vez evaluados los modelos cinéticos para orden cero, uno y dos, se encontró que la cinética de degradación de fenol que mejor se ajusta para la dilución 1 es la de segundo orden (Figura 15b).

Cinética de segundo orden (Levenspiel, 1999)

$$-r_A = k_A * C_A^2 \quad \text{Ecuación 19.}$$

Integrando,

$$\frac{1}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{A0}} \quad \text{Ecuación 20.}$$

Donde,

C_A , es concentración del componente A

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

t , es el tiempo

k , es la constante cinética de reacción

De la cinética obtenida y esperando que la reacción mantenga el mismo comportamiento, el objetivo final de reducir la concentración total de fenol hasta 0.2 ppm, como lo indica la legislación Colombiana en el artículo 74 – decreto 1594 del 26 de Junio de 1984, se lograría a las 42 horas aproximadamente, teniendo en cuenta que la constante cinética de la reacción es de 0.002 l/mg*min.

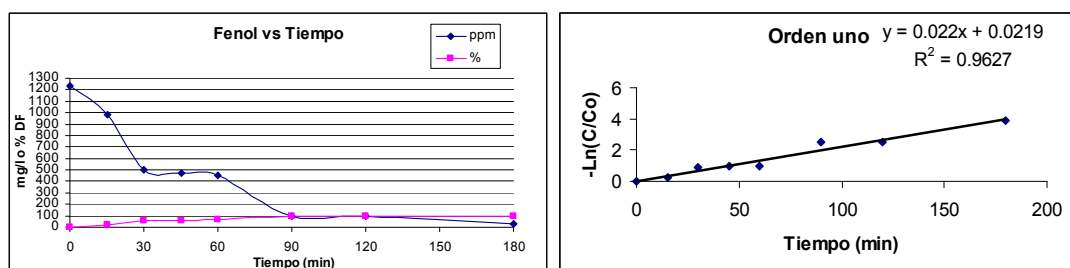
- **Cinética de la degradación de fenol para la dilución 2**

La tabla 12 presenta la concentración y el porcentaje de degradación de fenol durante el proceso de fotocatalisis homogénea utilizando la dilución 2.

Tabla 12. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con la dilución 2

Tiempo (min)	Concentración (ppm.)	% Degradación Fenol
0	1231.4352	0.00%
15	984.1576	20.08%
30	501.5012	59.28%
45	468.5832	61.95%
60	449.1948	63.52%
90	98.8144	91.98%
120	98.5124	92.00%
180	24.7036	97.99%

Figura 16. Cinética de la degradación de fenol con la dilución 2.



(a)

(b)

La degradación de fenol en el tiempo se muestra en la tabla 12 y la figura 16a, donde el porcentaje máximo es del 97.99% durante 3 horas, con las condiciones óptimas de operación encontradas. Se puede observar que al igual que con la dilución 1 se presenta un pico en la degradación de fenol antes de los 180 minutos, el cual se encuentra en los 90 minutos con una degradación de 91.98%. Se observa que el comportamiento en el proceso de degradación es similar al presentado en la figura 15a. Al ajustar los datos a los modelos cinéticos de Levenspiel, se obtuvo una cinética de orden 1. (Figura 16b).

Cinética de primer orden (Levenspiel, 1999)

$$C = C_0 e^{-kt} \quad \text{Ecuación 21.}$$

Integrando,

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad \text{Ecuación 22.}$$

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

Para cumplir con los requerimientos de la legislación Colombiana de vertimientos se necesitaría un tiempo de reacción de 7 horas aproximadamente, con una constante de reacción de 0.022 min^{-1} .

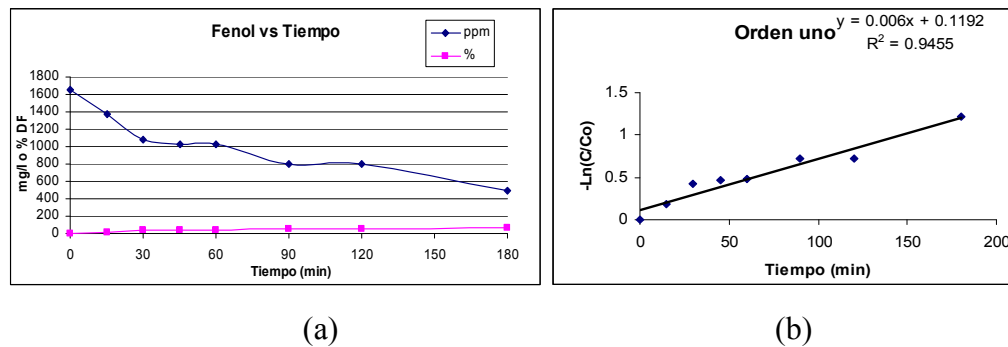
- **Cinética de la degradación de fenol para la dilución 3**

La tabla 13 presenta la concentración y el porcentaje de degradación de fenol durante el proceso de fotocatalisis homogénea utilizando la dilución 3.

Tabla 13. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con la dilución 3.

Tiempo (min)	Concentración (ppm)	% Degradación Fenol
0	1648.064	0.00%
15	1379.52	16.29%
30	1085.312	34.15%
45	1026.56	37.71%
60	1025.216	37.79%
90	802.944	51.28%
120	796.416	51.68%
180	489.728	70.28%

Figura 17. Cinética de la degradación de fenol con la dilución 3.



El porcentaje máximo de degradación de fenol utilizando la dilución 3 durante 3 horas es del 70.28% (tabla 13, figura 17a), bajo las condiciones óptimas de operación encontradas por el diseño de experimentos.

La cinética que mejor se ajusta a los datos es la de orden 1. (Figura 17b). Para llegar a una concentración de 0.2 ppm de fenol y con una constante cinética de 0.006 min^{-1} se necesitaría un tiempo de reacción de 25 horas aproximadamente.

Debido al tiempo de reacción necesario en la fotocatalisis para cumplir con la legislación de vertimientos, se justifica la utilización de un sistema acoplado donde este tratamiento sea el inicial y posteriormente se utilice un tratamiento convencional más económico, por lo tanto no se requeriría llegar con foto-Fenton a una concentración tan baja.

5.2.2.2 Cinética de la degradación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Para las cinéticas de degradación de DQO se utilizaron la dilución más concentrada (dilución 3) y la más diluida (dilución 1).

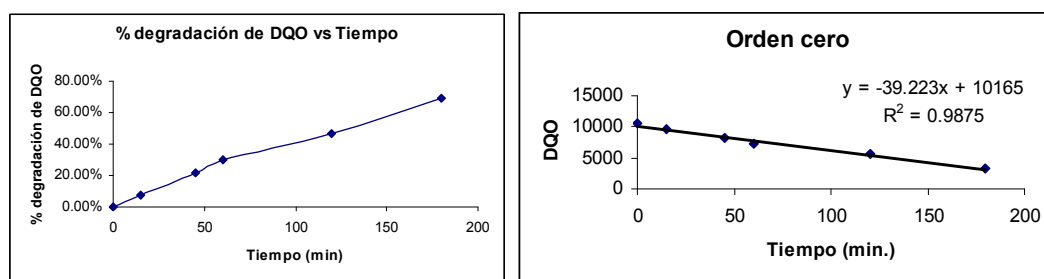
- **Cinética para la degradación de DQO con la dilución 1**

La tabla 14 presenta la DQO y el porcentaje de degradación del mismo en el tiempo durante el proceso de foto-Fenton utilizando la dilución 1.

Tabla 14. Variación de la DQO en el tiempo para la dilución 1.

Tiempo (min)	DQO (mg/L)	% Degradación DQO
0	10484.4271	0.00%
15	9723.46	7.26%
45	8201.53	21.77%
60	7302.28	30.35%
120	5566.11	46.91%
180	3241.0239	69.09%

Figura 18. Cinética de la degradación del DQO para la dilución 1.



(a)

(b)

En la figura 18a y la tabla 14 se puede ver como a medida que transcurre el tiempo la demanda química de oxígeno (DQO) se va reduciendo hasta obtener un porcentaje máximo de degradación de 69.09% a los 180 minutos. Se puede ver como en la gráfica de degradación de demanda química de oxígeno (figura 18a) no presenta el mismo grado de degradación que se presenta en la gráfica de degradación de fenol (figura 15a) esto se debe a que en los primeros minutos de la reacción se presenta la oxidación del fenol a compuestos intermedios y en el tiempo restante se presenta la conversión final de estos a CO_2 (Kavitha y Palanivelu, 2004).

La cinética de degradación de la demanda química de oxígeno que mejor se ajusta para la muestra diluida es de orden cero, como se puede apreciar en la figura 18b. Se partió de una DQO de 10484.43 mg/l para llegar a 2096.89 mg/l, lo que corresponde a una degradación del 80 % que exige la legislación Colombiana en el artículo 72 – decreto 1594 del 26 de Junio de 1984 (ACERCAR, 2007). Según la cinética de degradación anterior, con una constante cinética de 39.223 mg/l* min se requiere de un tiempo de reacción de 3 horas 30 minutos.

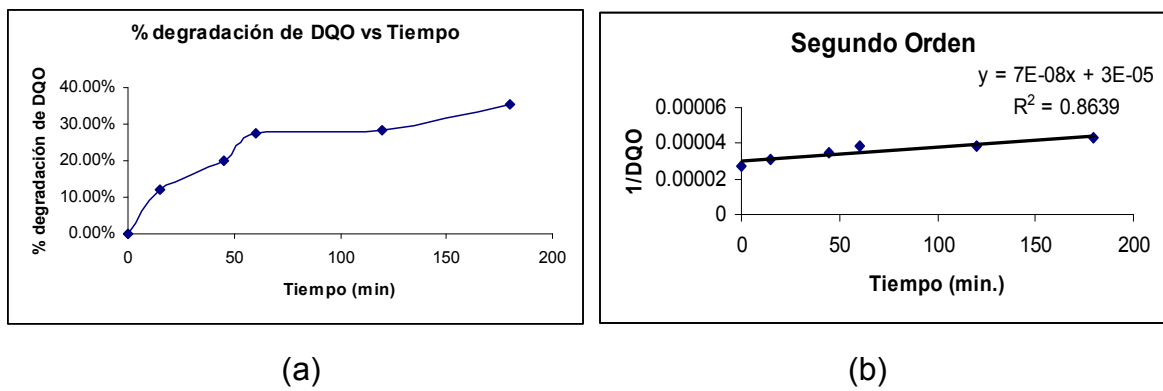
- **Cinética para la degradación de DQO con la dilución 3.**

La tabla 15 presenta el DQO y el porcentaje de reducción del mismo en el tiempo durante el proceso de foto-Fenton utilizando la dilución 3.

Tabla 15. Variación de la DQO en el tiempo para la dilución 3.

Tiempo	DQO (mg/L)	% Degradación DQO
0	36271.6911	0.00%
15	31915.7375	12.01%
45	28983.8456	20.09%
60	26303.2587	27.48%
120	26051.9537	28.18%
180	23371.3668	35.57%

Figura 19. Cinética de la degradación del DQO para la dilución 3.



Se puede observar cómo a medida que transcurre el tiempo la demanda química de oxígeno se va reduciendo hasta obtener un porcentaje máximo de reducción de 35.57% a los 180 minutos (Figura 19a, Tabla 15).

La cinética de degradación de la demanda química de oxígeno que mejor se ajusta para la muestra diluida es de segundo orden, como se puede apreciar en la figura 19b. Partiendo de una DQO de 36271.6911 mg/L para llegar a 7254.34 mg/L para cumplir con lo exigido por la legislación Colombiana, según la cinética

de degradación anterior, con una constante cinética de 7×10^{-8} L/mg*min se requiere de un tiempo de reacción de 26 horas aproximadamente.

5.2.2.3 Cinética del Carbono Orgánico Total (COT)

Otro parámetro utilizado para determinar el grado de contaminación de las aguas es el COT (Carbono Orgánico Total), el cual mide la conversión del material orgánico a CO₂ y agua. Para la medición de éste se utilizaron las diluciones 1 y 3 al igual que en la medición de DQO. Se debe tener en cuenta que las cinéticas del COT son difíciles de explicar porque la velocidad de degradación del COT también tiene en cuenta la degradación de otros productos formados en el proceso (Ruppert y Buer, 1993).

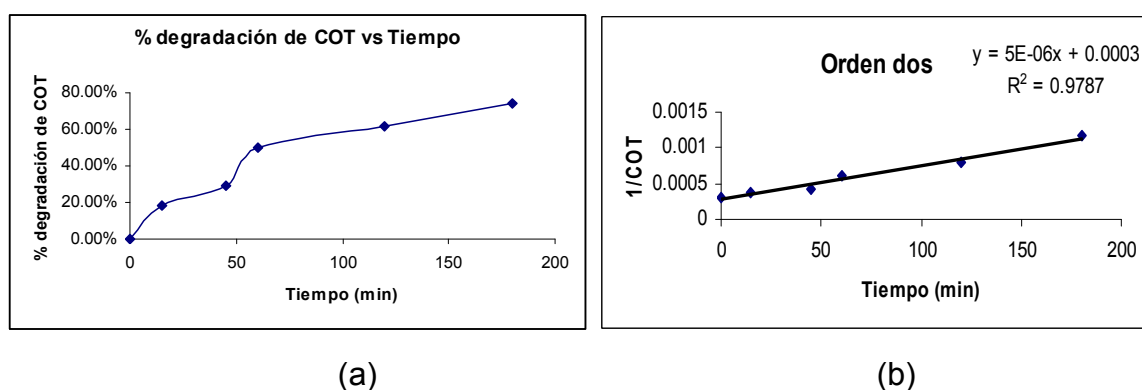
- **Cinética de degradación de COT para la dilución 1**

La tabla 16 presenta el COT y el porcentaje de degradación del mismo durante el proceso de foto-Fenton utilizando la dilución 1.

Tabla 16. Variación de la concentración de COT en el tiempo para la dilución 1.

Tiempo (min)	COT (ppm)	% Degradación COT
0	3310.84	0.00%
15	2693.33	18.65%
45	2358.6	28.76%
60	1647.47	50.24%
120	1255.63	62.08%
180	857.98	74.09%

Figura 20. Cinética de la degradación del COT para la dilución 1.



En la tabla 16 y la figura 20a se observa como el COT al igual que el fenol y la DQO se reducen a medida que avanza la reacción de foto-Fenton hasta un porcentaje máximo de reducción de 74.09% durante 3 horas de reacción. Para la reducción del COT se presenta el mismo fenómeno que con la DQO en la diferencia de porcentajes alcanzados en relación con el fenol presente, esto se debe a la oxidación del fenol en compuestos intermedios (Kavitha y Palanivelu, 2004).

El orden de la cinética a la cual se ajustan mejor los datos del COT para la dilución 1 es la de segundo orden con una constante cinética de 5×10^{-6} L/mg*min (Figura 20b). Para lograr un COT de 662.17 ppm lo que corresponde a una degradación del 80%, se requiere un tiempo de reacción de 4 horas aproximadamente.

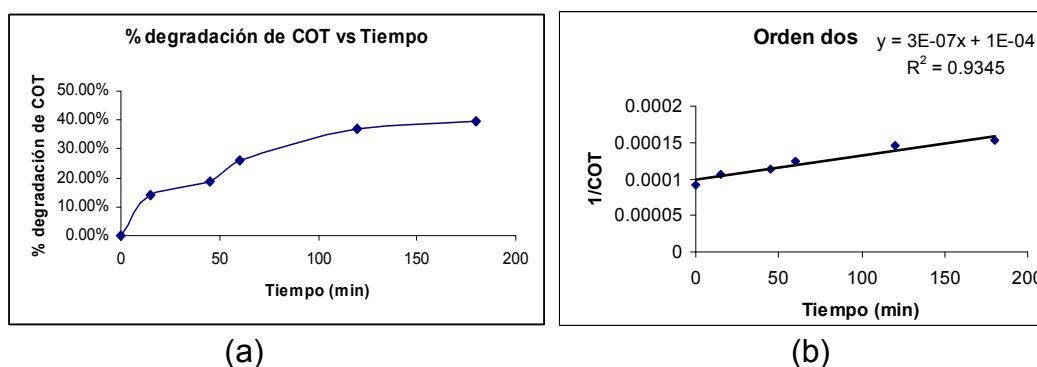
- **Cinética de degradación de COT para la dilución 3**

La tabla 17 presenta el COT y el porcentaje de degradación del mismo durante el proceso de foto-Fenton utilizando la dilución 3.

Tabla 17. Variación de la concentración de COT en el tiempo para la dilución 3.

Tiempo (min)	COT (ppm)	% Degradación COT
0	10876.14	0.00%
15	9357.09	13.97%
45	8860.51	18.53%
60	8029.85	26.17%
120	6861.77	36.91%
180	6558.57	39.70%

Figura 21. Cinética de la degradación del COT para la dilución 3.



Al igual que la muestra diluida, la muestra concentrada presenta una disminución del COT llegando a un porcentaje de reducción de 39.70% durante 3 horas (Figura 21) y de la misma forma que la muestra diluida se presenta una diferencia entre los porcentajes obtenidos en la degradación de fenol con respecto a los obtenidos para la reducción del DQO y del COT, lo cual es debido a la aparición de compuestos intermedios debido a la oxidación del fenol (Kavitha y Palanivelu, 2004).

El orden de la cinética a la cual se ajustan mejor los datos del COT para la dilución 3 es la de segundo orden con una constante cinética de 3×10^{-7} L/mg*min (Figura

21b). Para lograr un COT de 2175.23 ppm, lo que corresponde a una reducción del 80% se requiere un tiempo de reacción de 20 horas aproximadamente.

Con los resultados obtenidos se observa que no se logra una mineralización completa del fenol, sin embargo, el análisis del COT y el DQO reflejan la transformación del fenol durante la reacción, que era lo que se buscaba con este pretratamiento para pasar al tratamiento por los humedales.

5.2.2.4 Análisis de biodegradabilidad

La biodegradabilidad es la capacidad de una sustancia de romperse en sustancias más simples, especialmente en productos inocuos, por la acción de organismos vivos, microorganismos (EPA, 2001). En la tabla 18 se presenta la fracción de biodegradabilidad de la muestra antes y después del proceso de foto-Fenton durante 3 horas para la muestra diluida (dilución 1) y la muestra concentrada (dilución 3), utilizando como medida de esta la relación entre la demanda biológica de oxígeno y el carbón orgánico total (Yu y Yu, 2000; Kim *et al.*, 2004)

Tabla 18. Datos de biodegradabilidad para foto-Fenton

DILUCIÓN	TIEMPO (MIN.)	COT (MG/L)	DBO ₅ (MG/L)	DBO ₅ /COT
1	0	3310.84	1620.30	0.4894
	180	857.98	500.87	0.5838
3	0	10876.14	2378.82	0.2187
	180	6558.57	1546.23	0.2358

En la tabla 18 se muestra tanto para la dilución 1 como para la dilución 3, la relación entre el DBO y el COT aumenta en 19.29% y 7.82% respectivamente,

este aumento en la relación indica que las aguas una vez pasan por el tratamiento de fotocátalisis homogénea aumenta su biodegradabilidad, lo que se requiere para favorecer el tratamiento biológico usando humedales artificiales

5.3 HUMEDALES

5.3.1 Condiciones óptimas de operación en el humedal

Aunque los mecanismos de eliminación de materia orgánica son actualmente poco conocidos y el concepto interpretativo “caja negra” es el más utilizado para diseñar humedales (Stottmeister *et al.*, 2003; Arias, 2004), se establecieron las condiciones de operación de estos.

Las aguas tratadas en los humedales fueron el resultado de 3 horas de pretratamiento con foto-Fenton para la muestra más concentrada (dilución 3), debido a que con esta no se lograba una total degradación de fenol lo que justifica el acoplamiento con el humedal. Las aguas provenientes de la fotocátalisis fueron filtradas antes de pasar al tratamiento biológico para retirar el lodo que contiene hierro que se formó en este proceso (Kavitha y Palanivelu, 2004).

Se trabajó con dos tipos de plantas acuáticas, *Eichornia crassipes* y *Salvinia minima*, las cuales fueron previamente adaptadas con las aguas originales provenientes del proceso de producción de resinas fenólicas (Tabla 5).

5.3.2 Cinéticas de los humedales

Las mediciones se realizaron durante 4 días, sin embargo, en ambos humedales se obtuvo una degradación de fenol del 100% al segundo día de mediciones. El volumen utilizado fue de 5 l.

En el tratamiento acoplado se utilizó la dilución 3, la cual fue sometida a un proceso de foto-Fenton durante 3 horas utilizando las condiciones óptimas en cuanto a H_2O_2 y Fe^{+2} obtenidas por el diseño de experimento (Tabla 10). Después del proceso de foto-Fenton la concentración de fenol bajó de 1648.06 ppm a 490 ppm.

5.3.2.1 Cinéticas para la degradación de fenol

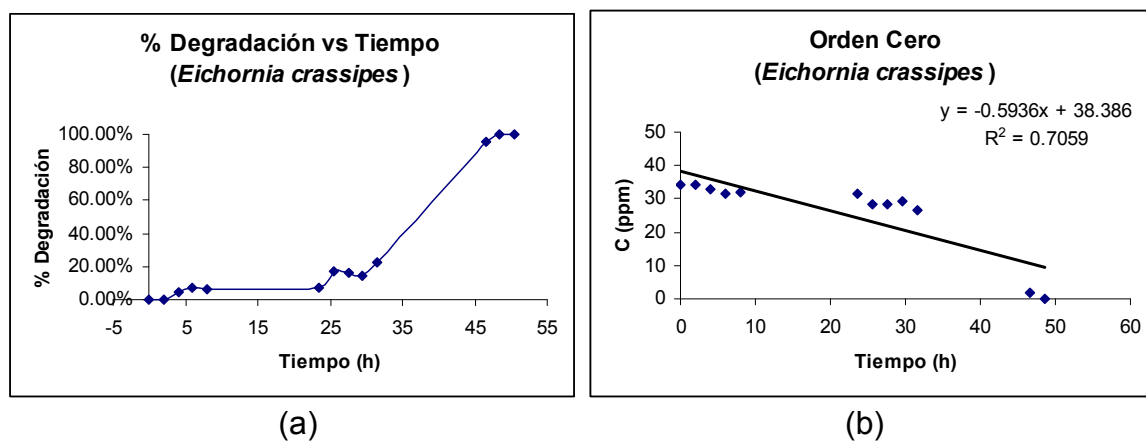
- **Cinética de degradación de fenol con *Eichornia crassipes***

La tabla 19 presenta la concentración y el porcentaje de degradación de fenol en el tiempo para el humedal con *Eichornia crassipes*. Se partió de una concentración inicial de fenol de 34.18 mg/L en el humedal, la cual se alcanza con la adición de las aguas resultantes del pretratamiento del foto-Fenton y su dilución en las aguas del humedal.

Tabla 19. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con *Eichornia crassipes*.

<i>Eichornia crassipes</i>		
Tiempo (h)	Concentración (ppm.)	% Degradación fenol
0	34.1864	0.00%
2	34.1864	0.00%
4	32.6764	4.42%
6	31.71	7.24%
8	32.012	6.36%
23.5	31.71	7.24%
25.5	28.3276	17.14%
27.5	28.5088	16.61%
29.5	29.1128	14.84%
31.5	26.6364	22.08%
46.5	1.6912	95.05%
48.5	0	100.00%
50.5	0	100.00%

Figura 22. Cinética de la degradación de fenol con *Eichornia crassipes*



Se obtuvo una degradación total del fenol en dos días utilizando *Eichornia crassipes* (tabla 19, figura 22a), después de haber realizado un pretratamiento con foto-Fenton. La degradación total alcanzada por el sistema acoplado se muestra en la tabla 23. Sabiendo que los mecanismos de degradación que se llevan a cabo en los humedales son complejos y generalmente estos son tomados como cajas

negras (Stottmeister *et al.*, 2003; Arias, 2004), se evaluaron diferentes modelos cinéticos y se obtuvo que la cinética que mejor se ajusta a los datos es de orden cero (figura 22b).

En los humedales artificiales, al igual que las plantas, los microorganismos tienen un rol importante en la transformación y mineralización de nutrientes y contaminantes orgánicos (Stottmeister *et al.*, 2003), por lo tanto antes y después del tratamiento de las aguas residuales en el humedal se tomaron muestras para garantizar la presencia de microorganismos, se platearon diluciones seriadas de dichas muestras (10^0 - 10^{-5}) con el fin de verificar la presencia de microorganismos y poder observar cualitativamente la presencia de colonias microbiales. Estos plateos se realizaron en agar nutritivo, ya que este medio de cultivo no es selectivo, por lo tanto, los microorganismos que en él crecen conforman una gama amplia, desde bacterias hasta hongos y levaduras (Merck, 2006). Se sembraron las muestras por duplicado para garantizar la reproducibilidad del experimento y tras un periodo de incubación, pudo apreciarse la aparición de una biomasa de color blanco lo cual indica la presencia de estos.

Lo anterior corrobora lo dicho en estudios anteriores, que a pesar de las características tóxicas del fenol, varias especies de microorganismos han demostrado que pueden utilizar el fenol en condiciones aerobias como fuente de carbono y de energía, por lo tanto el tratamiento biológico es recomendable ya que permite degradar el fenol generando compuestos finales inocuos. Esto se da porque los microorganismos utilizan el fenol como sustrato para su metabolismo y de esta manera se degrada a subproductos metabólicos (Perez *et al.*, 2006).

Como se puede observar en la figura 22a durante las primeras veinte horas, aproximadamente, el porcentaje de fenol permaneció constante, esto debido a que las bacterias se encontraban en estado de latencia (fase lag de la cinética de crecimiento de los microorganismos) por el cambio que se presentó en el medio

en el que se encontraban; sin embargo, después de este tiempo de aclimatación de los microorganismos la velocidad de degradación aumentó exponencialmente obteniendo una mineralización total del fenol en dos días (utilizando *Eichornia crassipes* como vegetación en el humedal).

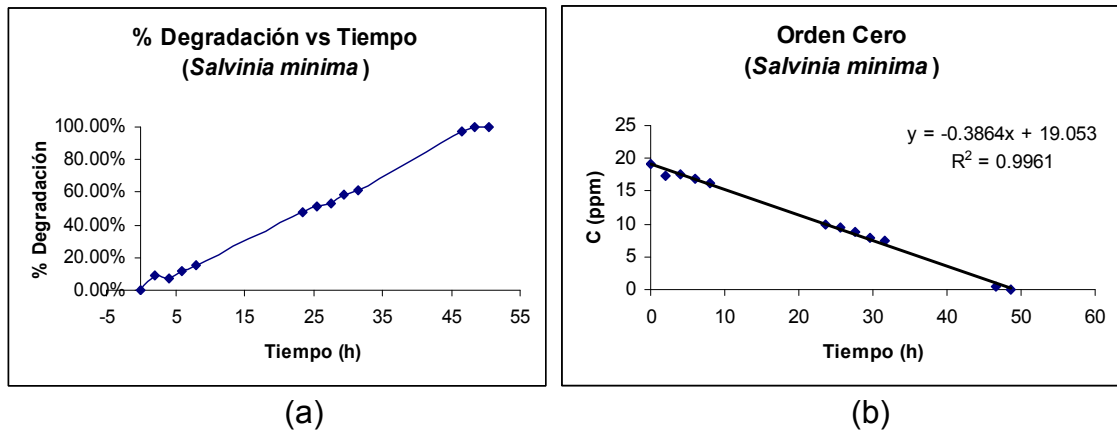
- **Cinética de degradación de fenol con *Salvinia minima***

La tabla 20 presenta la concentración y el porcentaje de degradación de fenol en el tiempo para el humedal con *Salvinia minima* partiendo de una concentración inicial de fenol de 19.08 mg/L, después de adicionar el resultado de la foto-Fenton de las aguas provenientes del proceso de producción de resinas.

Tabla 20. Variación de la concentración de fenol en el tiempo con *Salvinia minima*.

<i>Salvinia minima</i>		
Tiempo (h)	Concentración (ppm)	% Reducción
0	19.0864	0.00%
2	17.3952	8.86%
4	17.6368	7.59%
6	16.7912	12.03%
8	16.1268	15.51%
23.5	9.9056	48.10%
25.5	9.362	50.95%
27.5	8.8788	53.48%
29.5	7.9124	58.54%
31.5	7.4292	61.08%
46.5	0.5436	97.15%
48.5	0	100.00%
50.5	0	100.00%

Figura 23. Cinética de la degradación de fenol con *Salvinia minima*.



Como se mencionó anteriormente en la adaptación de los humedales al fenol (tabla 5) el humedal con *Salvinia minima* fue uno de los que presentó mejor degradación de fenol (75.35%), lo que puede indicar que los microorganismos lograron adaptarse completamente a este contaminante, por lo tanto, a diferencia de la gráfica del humedal con *Eichornia crassipes*, en esta se presenta un estado de latencia muy corto y por el contrario, la degradación comienza desde las primeras horas de manera constante. Puede decirse entonces, que los microorganismos presentan una fase de latencia de su comportamiento en las primeras 2 horas del proceso y su crecimiento se presenta casi inmediatamente en el medio con la fase exponencial. Al igual que en el humedal con *Eichornia crassipes* se platearon muestras en agar nutritivo para garantizar la presencia de microorganismos en este.

La degradación total del fenol utilizando *Salvinia minima* se dio en dos días (Tabla 20, Figura 23a) después de haber realizado un pretratamiento con foto-Fenton. Los resultados alcanzados por el sistema acoplado se muestran en la tabla 23. El modelo cinético que mejor se ajusta a los datos es de orden cero (Figura 23b), teniendo en cuenta que este tipo de tratamiento se operan como cajas negras.

5.3.2.2 Cinéticas de reducción de DQO

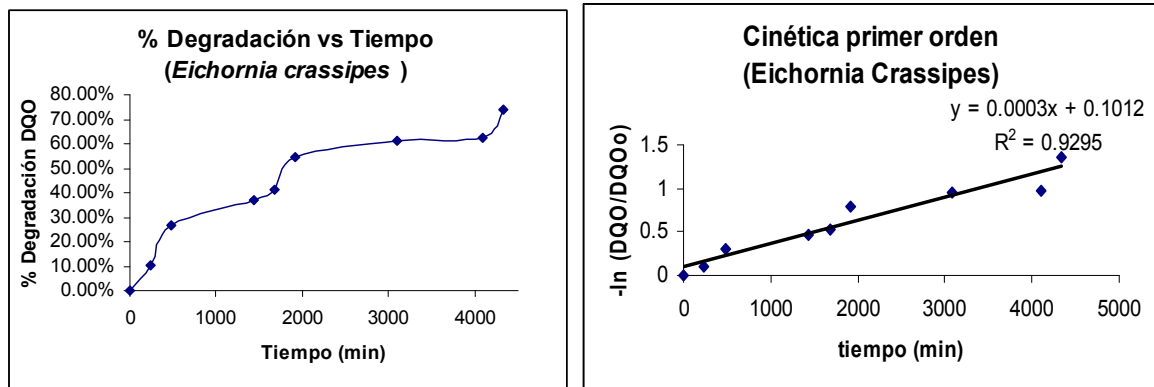
- **Cinética de reducción de DQO con *Eichornia crassipes***

La tabla 21 y la figura 24a muestran la variación del DQO en el humedal de la *Eichornia crassipes* durante el mismo tiempo que se evaluó la degradación del fenol.

Tabla 21. Variación del DQO en el humedal de la *Eichornia crassipes*

Tiempo (min)	DQO (mg/L)	% Degradación
0	650.88	0.00%
240	583.381333	10.37%
480	477.312	26.67%
1440	409.813333	37.04%
1680	380.885333	41.48%
1920	294.226415	54.80%
3090	250.709333	61.48%
4095	245.888	62.22%
4335	168.746667	74.07%

Figura 24. Cinética de degradación de DQO con *Eichornia crassipes*.



(a)

(b)

Como se mostró anteriormente en las curvas de degradación de fenol (Figura 22a, 22b), este es utilizado como fuente de carbono por los microorganismos haciendo que la cantidad de este en el humedal disminuyera, por lo tanto era de esperarse que el valor del DQO disminuyera ya que este determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra residual (IDEAM, 1997).

La máxima degradación de DQO se alcanza después de tres días en el humedal donde se utilizó la *Eichornia crassipes*, después de adicionar el efluente proveniente de foto-Fenton, obteniendo una degradación de 74.07%. La degradación total alcanzada por el sistema acoplado se muestra en la tabla 23.

La cinética que mejor se ajustaba a los datos es la de orden uno con una constante cinética de 0.003 min^{-1} (figura 24b). Para alcanzar la degradación exigida por la ley colombiana se requiere de un tiempo mínimo de residencia de 3.5 días, lo que equivale a un día más después de la última medida realizada.1

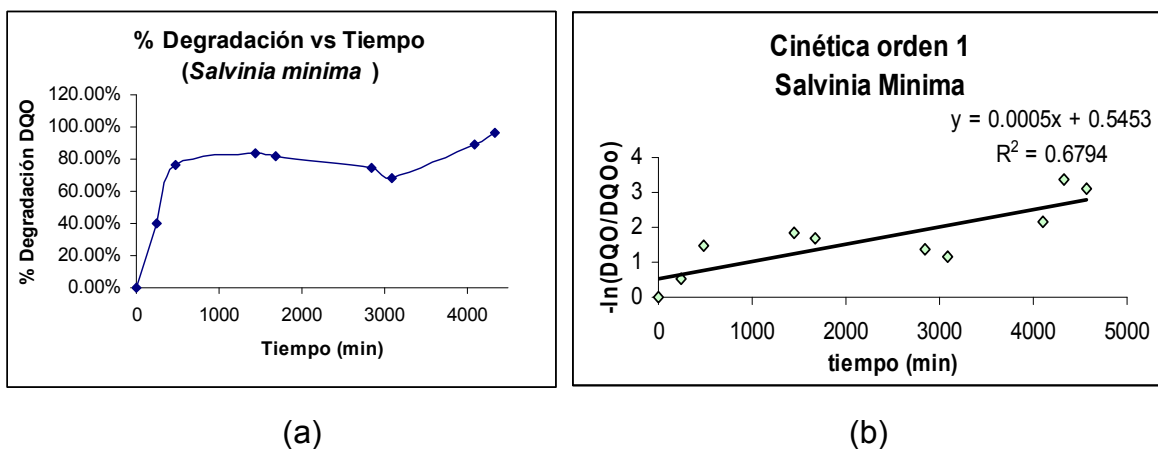
- **Cinética de reducción de DQO con *Salvinia minima***

La variación del DQO en el tiempo en el humedal donde se utilizó *Salvinia minima* se muestra en la tabla 22 y la figura 25a

Tabla 22. Variación del DQO en el humedal de la *Salvinia minima*

Tiempo (min)	DQO (mg/L)	% Degradación
0	562.8679245	0.00%
240	336.8679245	40.15%
480	132.1886792	76.52%
1440	89.54716981	84.09%
1680	102.3396226	81.82%
2850	144.9811321	74.24%
3090	178.3893333	68.31%
4095	63.96226415	88.64%
4335	19.28533333	96.57%

Figura 25. Cinética de reducción de DQO con *Salvinia minima*.



Como se puede observar en la figura 25a la degradación del DQO del humedal con *Salvinia minima* comienza rápidamente de la misma manera en que se dio la degradación de fenol (figura 23a), esto se debe a que estas dos variables están directamente relacionadas. Utilizando *Salvinia minima* durante tres días se obtuvo una reducción que cumple con las exigencias de la legislación colombiana, la cual debe ser mayor del 80%, el porcentaje máximo de reducción obtenido en este humedal fue de 95.45%. para ver los resultados totales del sistema acoplado ver tabla 23.

El modelo cinético al que mejor se ajustaron los datos fue el de primer orden como se muestra en la figura 36. Con este modelo cinético se calculó el tiempo necesario para obtener el 80% de reducción de DQO, dando como resultado 1.5 días de residencia en el humedal.

5.4 SISTEMA ACOPLADO

La muestra original proveniente del proceso de producción de resinas fenólicas con un pH de 3 (ajustado con ácido sulfúrico grado analítico) fue tratada por medio de un sistema acoplado constituido por un tratamiento inicial con fotocátalisis homogénea durante 3 horas y un tratamiento final de 3 días en un humedal superficial.

En la fotocátalisis se utilizaron 222.12 mg/L de Fe^{+2} y 4ml/L de H_2O_2 . El humedal artificial estaba constituido por grava, microorganismos, agua, *Eichornia crassipes* o *Salvinia minima*, la concentración intermedia de fenol y DQO, una vez terminada la etapa de la fotocátalisis homogénea fue de 490 ppm y 23371.37 ppm respectivamente. Para verificar la eficiencia del sistema acoplado se hicieron mediciones de fenol, DQO y DBO; los resultados para el humedal con *Eichornia crassipes* se muestran en la tabla 23 y para el humedal con *Salvinia minima* en la tabla 24.

Tabla 23. Eficiencia para el tratamiento acoplado foto-Fenton-*Eichornia crassipes*

MEDICIÓN	FENOL (ppm)	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	BIODEGRADABILIDAD
Inicial	1648.06	36271.69	2378.82	0.0656
Final	0	168.75	241.1	1.4288
% Reducción	100 %	99.53 %	89.86%	

Tabla 24. Eficiencia para el tratamiento acoplado foto-Fenton-*Salvinia minima*.

MEDICIÓN	FENOL (ppm)	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	BIODEGRADABILIDAD
Inicial	1648.06	36271.69	2378.82	0.0656
Final	0	25.5849	192.9	7.5396
% Reducción	100 %	99.93%	91.89%	

De los resultado del sistema acoplado se puede ver que se alcanza una degradación total del fenol en ambos sistemas, sin embargo, no se pudo alcanzar la mineralización total del las aguas ya que no se alcanza una reducción del 100% en el DQO, con ninguna de las plantas utilizadas, lo que indica la presencia de productos intermedios de la oxidación del fenol o productos propios de la muestra original; sin embargo, es de esperarse una mineralización total de las aguas por los mecanismos naturales debido al aumento que se presenta en los índices de biodegradabilidad de estas para ambas plantas.

Una vez terminado el proceso acoplado, las plantas adquirieron una coloración café, por lo tanto para descartar la posibilidad de que esta coloración fuera generada por la absorción del fenol de las aguas residuales se hicieron pruebas en el HPLC y se obtuvieron concentraciones de 0 ppm en ambas plantas.

6. EVALUACIÓN ECONÓMICA PRELIMINAR

Se realizó un análisis preliminar de costos bajo las condiciones óptimas arrojadas por el análisis estadístico en cuanto a la concentración a adicionar de peróxido de hidrógeno y de hierro, utilizando la concentración de la solución original como base del tratamiento. Se consideraron los costos relacionados con los equipos necesarios, instalaciones, electricidad, mantenimiento, mano de obra, costos de materiales y químicos necesarios para el proceso. Los cálculos fueron realizados para una planta de producción de resinas fenólicas con un caudal de aguas residuales a tratar de 27 m³ diariamente, dato suministrado por empresa productora de resinas fenólicas.

6.1 INVERSIONES

6.1.1 Costos de Capital

Los equipos necesarios y la obra civil para el tratamiento de aguas residuales por este sistema acoplado se encuentran en la tabla 25 y se consideran las inversiones fijas del proyecto.

Tabla 25. Equipos requeridos para tratamiento acoplado de efluentes.

Equipo	Precio (pesos)	Cantidad
Bomba Dosificadora	\$ 800.000	1
Foto-reactor (0.5m ³ /h)*	\$ 22.330.852	2
Humedal (400m ³)**	\$ 25.000.000	1
Tanque (1500 L)***	\$ 7.617.860	1
TOTAL	\$ 55.748.712	5

*Se realizó el cálculo con una tasa de cambio del euro de \$ 2.938,27 en base a la cotización de CECA sistemas

**Cotización para un humedal de 20 m. x 10 m. x 3 m del Ingeniero civil Augusto Gutiérrez

*** Se realizó el cálculo con una tasa de cambio del dólar de \$ 2.004,70 en base a la cotización de MATCHE

La bomba dosificadora lleva las aguas residuales desde los tanques de almacenamiento hasta el foto-reactor. Una vez las aguas salen del proceso (realizado en el foto-reactor) pasan al tanque de 1500 l de capacidad donde se precipita el hierro presente en estas, después de disminuir la carga de hierro presente en las aguas se llevan al humedal, el cual tiene unas dimensiones de 20 m. x 10 m. x 3 m. y una capacidad de 400 m³, ya que cuenta con una capa de grava de un metro de alto en su fondo (volumen de 200 m³), y una capa vegetal sobrenadante, las dimensiones del humedal se basan en las necesidades para tratar 27 m³ de aguas residuales con un tiempo de residencia en estos de 3 días y asegurar una concentración inicial en el inicio del humedal de alrededor de 35 ppm.

El método de depreciación utilizado fue el de línea recta, el cual supone que el activo se desgasta por igual durante cada período contable, se supone un valor de desecho del activo de cero (Turton y Bailie, 2003):

$$\text{Depreciación} = \frac{\text{Costo} - \text{Valor de desecho}}{\text{Vida útil}}$$

Ecuación 23.

Tabla 26. Depreciación de los equipos

Equipo	Vida útil (años)	Depreciación (pesos/año)
Bomba	10	80.000
Foto-reactor	10	1'116.542,6
Tanque	10	761.786

6.1.2 Inversiones diferidas

Comprende los gastos de montaje y de ingeniería, pruebas y puesta en marcha del sistema, la capacitación de los operarios y algunos gastos financieros que puedan presentarse en el transcurso del proyecto, además del capital de trabajo del proyecto (tabla 27). Estos costos fueron obtenidos como porcentaje del costo de capital según lo planteado por Turton y Bailie y el Instituto Nacional de Investigación del Agua de los Estados Unidos (NWRRI por sus siglas en inglés)

Tabla 27. Inversiones diferidas del proyecto.

INVERSIONES DIFERIDAS	VALOR (PESOS)
Estudios de ingeniería	\$3,074,871.20
Gastos de montaje	\$15,374,356.00
Capital de trabajo	\$6,149,742.40
Otros	\$3,074,871.20
TOTAL	\$27,673,840.80

6.2 COSTOS DE OPERACIÓN

Entre los costos de operación se encuentran los costos de los insumos, mano de obra directa y el costo de los servicios industriales (en este caso electricidad).

Tabla 28. Datos para el cálculo del costo de operación.

PARÁMETRO	COSTO
Electricidad (\$/KWh)*	186.61
Mano de Obra (\$/mes)**	694982.08

* Tarifas de EPM para sector Industrial, 2007.

** Presidencia de la Republica para 2008 incluyendo prestaciones sociales.

6.2.1 Costos directos de operación

6.2.1.1 Costo de insumos

Para el proceso acoplado fotocatalisis-humedales se requieren los siguientes insumos:

- H_2O_2 (Peróxido de hidrógeno) al 30%: 1200 ml/m^3
- $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sulfato de hierro pentahidratado): 604 g/m^3
- H_2SO_4 (Acido sulfúrico): 3000 ml/m^3
- NaOH (Soda cáustica): 1 Kg/m^3

Los costos de los insumos se presentan en la tabla 29.

Tabla 29. Costos de insumos.

INSUMOS	VALOR (PESOS)
H ₂ SO ₄ (Ácido sulfúrico)*	\$1850/L
H ₂ O ₂ (peróxido de hidrógeno)**	\$1350/Kg.
NaOH (Soda caústica)***	\$2866/Kg.
FeSO ₄ *5H ₂ O (Sulfato de hierro pentahidratado)***	\$2536/Kg.

* Cotización PQP

** Cotización GMP

*** Cotización ProtoKímica

El costo total de insumos mensual requeridos para tratar 810 m³ de aguas residuales, lo que equivale a tratar 27 m³ diariamente, por el proceso acoplado foto-Fenton – Humedales es de 9 894 365.70 \$/mes para la etapa inicial.

6.2.1.2 Costo de mano de Obra

El número de operarios requeridos en el tratamiento de aguas residuales por medio del sistema acoplado propuesto se calcula por medio de la ecuación 24. (Turton y Bailie, 2003)

$$N_{OL} = \frac{a}{c}$$

Ecuación 24.

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

$$a = 360 \frac{\text{dias}}{\text{año}} * 2 \frac{\text{turnos}}{\text{dia}} = 720 \frac{\text{turnos}}{\text{año}}$$

$$c = 49 \frac{\text{semanas}}{\text{año}} * 6 \frac{\text{turnos}}{\text{semana}} = 294 \frac{\text{turnos}}{\text{año}}$$

Así, utilizando la ecuación 24

$$N_{OL} = \frac{720 \frac{\text{turnos}}{\text{año}}}{294 \frac{\text{turnos}}{\text{año}}} = 2.5 \text{ operarios}$$

Para calcular el costo de la mano de obra se utiliza la ecuación 25 (Turton y Bailie, 2003):

$$CL = \text{Salario Minimo} * N_{OL} \quad \text{Ecuación 25.}$$

$$CL = 694982.08 \frac{\$}{\text{mes} * \text{operario}} * 3 \text{ operarios} = 2'085946.24 \frac{\$}{\text{mes}}$$

Se tomó como referencia el año contable (30 días/mes y 360 días/año). El número de semanas trabajadas por operario anualmente es de 49, ya que se tienen en cuenta 2 semanas de vacaciones y una semana de ausencia por enfermedad.

6.2.2 Costos indirectos

Los costos indirectos en este caso están constituidos por los costos debido al consumo eléctrico de los foto-reactores y la bomba de alimentación de los foto-reactores. Se calcula por las ecuaciones 26 y 27 (Turton y Bailie, 2003):

$$\text{Costo Electricidad} = a * \text{Consumo} \quad \text{Ecuación 26.}$$

$$\text{Consumo Electricidad} = \frac{P * h * d}{1000} \quad \text{Ecuación 27.}$$

Donde,

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

P es la Potencia (W)

h es el número de horas diarias de uso.

d es el número de días al mes de uso.

A partir de la ecuación 27, entonces:

$$\text{Consumo Electricidad} = \frac{3731 * 16 * 30}{1000} = 1790.88 \text{ kWh/mes}$$

Así, partir de la ecuación 26:

$$\text{Costo Electricidad} = 186.61\$/KWh * 1790.88KWh/mes = 334196.12\$/mes$$

6.3 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. La legislación colombiana, en el decreto 1594 del 26 de Junio de 1984, solo posee tasas retributivas para DBO y SS lo que en este caso equivaldrían a (ACERCAR, 2007):

$$TR = CM * Tm * Fr$$

Ecuación 28.

Donde,

TR es la tasa retributiva de DBO o SS

CM es la carga másica (Kg/día)

Tm es tasa por Kg de DBO o de SS

Fr es el factor regional

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

A partir de la ecuación 28, la tasa retributiva para el DBO esta dada así:

$$TR = 27 \frac{m^3}{dia} * 2378.82 \frac{g}{m^3} * 85 \frac{\$}{Kg} * 1.5 = 245672.65 \frac{\$}{mes}$$

En lo que respecta al vertimiento se cobra una tasa de alcantarillado en Medellín de aproximadamente en 1600 \$/m³. Para el caso de la empresa de resinas fenólicas con un caudal de aguas residuales de 27 m³/día la empresa esta obligada a pagar aproximadamente 1 296 000 \$/mes.

Los beneficios que se obtiene en este tipo de proyecto no se ven en los ingresos económicos que la empresa pueda tener sino en lo que se refiere al impacto ambiental que esta genera y los beneficios que eso puedan tener en un futuro.

6.4 RESULTADOS ANÁLISIS FINANCIERO

A partir del flujo de producción (Anexo 1) se puede hallar el valor presente neto y el índice de costo-beneficio para este proyecto los cuales tiene un valor de (-) \$1,068,200,378.64 y de 0 respectivamente lo cual muestra que el proyecto no es viable financieramente pero hay que tener en cuenta que en los ingresos no se tomo en cuenta ningún tipo de tratamiento convencional para la mitigación del impacto ambiental, prácticamente solo se tuvo en cuenta lo que la empresa se ahorraría en cuanto al pago de tasa retributivas, rubro que es muy bajo en Colombia. Por los resultados obtenidos en el valor presente neto y en el costo

beneficio la tasa interna de retorno (TIR) del proyecto no fue calculada ya que no es aplicable con los resultados.

Hay que tener en cuenta que este tipo de proyecto es más de carácter ambiental y social y por su implementación la empresa lograría posicionarse como una empresa amigable con el ambiente, además, se evitaría posibles sanciones del gobierno y posibles demandas de algún miembro de la sociedad que se vea afectado por este tipo de agua residual.

7. CONCLUSIONES

La fotocatalisis homogénea, en este caso el foto-Fenton, resulta ser el tipo de proceso avanzado de oxidación más apropiado y que arroja mejor resultados en cuanto a la degradación de fenol en aguas residuales industriales.

El foto-Fenton por si solo puede constituir una aplicación útil para la degradación de fenol de aguas residuales industriales cuando las concentraciones son relativamente bajas (< 975 ppm.) ya que se obtienen degradaciones del orden de 99.69%, 69.09% y 74.09% para fenol, DQO y COT, respectivamente.

Por medio del proceso acoplado foto-Fenton y humedales artificiales para tratar aguas residuales industriales con un alto contenido de fenol, es posible alcanzar degradaciones de fenol y DQO de 100 % y 99.5 % y así cumplir con la legislación colombiana en lo que respecta a vertimientos líquidos.

Al comparar las curvas de degradación de fenol para el tratamiento de oxidación se ven que se mantiene un comportamiento similar para las tres concentraciones mostrando la replicabilidad del proceso y la viabilidad técnica del proceso.

Las plantas que ofrecen mejores resultados para la degradación de fenol son *Eichornia crassipes* y *Salvinia minima* con las cuales se obtiene una degradación del 100 % del fenol con el sistema acoplado, sin embargo, la segunda ofrece unos resultados levemente mayores en lo que se refiere a la reducción del DQO, 99.93% y a la de DBO, 91.89% comparada con 99.53 % y 89.86% respectivamente.

Los resultados obtenidos en el análisis financiero muestran que el proyecto no es viable financieramente, sin embargo, hay que tener en cuenta otros factores como los son los sociales y ambientales para la decisión de implementar o no el proceso a nivel industrial.

8. RECOMENDACIONES

Realizar ensayos de foto-Fenton con luz solar para así buscar un ahorro en el proceso a nivel industrial y obtener así mejor resultados en el análisis financiero del proyecto.

Realizar el análisis financiero planteando la reutilización del agua, para generar así otra fuente de ingresos durante el tiempo de evaluación del proyecto, y también el reuso de un porcentaje del Fe^{+2} para así disminuir los costos anuales de insumos requeridos buscando así que el proyecto resulte ser viable financieramente.

BIBLIOGRAFÍA

1. AL-TAWABINI, B.S. "Treatment of water contaminated with Di-N-Butyl Phthalate by photo-Fenton process." *Global Nest: the Int J.* Vol 5. pp 23-28. 2003
2. ANDREOZZI, Roberto; Marotta, Raffaele. "Removal of benzoic acid in aqueous solution by Fe (III) homogeneous photocatalysis." *Water Research.* Vol. 38. pp 1225-1236. 2004.
3. ANTONIADIS, A; Takavakoglou, V; Zalidis, G; Poullos, I. "Development and evaluation of an alternative method for municipal wastewater treatment using homogeneous photocatalysis and constructed wetlands" *Catalysis Today.* Vol 124. pp. 260-265. 2007
4. APHA, AWWA, WPCF. *Métodos Normalizados para el Análisis de aguas potables y residuales.* Ed. Díaz de Santos S.A, 2a Edición, pp. 5-12 – 5-20, 1992.
5. ARAÑA, J; Tello Rendón, E; Doña Rodríguez, J.M; Herrera Melián, J.A; González Díaz, O; Pérez Peña, J. "Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR" *Chemosphere.* Vol. 44. pp 1017-1023. 2001.
6. ARIAS T, Oscar. "Estudio de la biodegradación de la materia orgánica en humedales construidos de flujo subsuperficial" tesis, Universidad politécnica de Cataluña. 2004.

7. BARROS A.L; Pizzolato T.M.; Carissimi E; Schneider I.A.H. "Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process" *Minerals Engineering*. Vol. 19. pp 87-90. 2006.
8. CANTON, Cristina; Esplugas, Santiago; Casado, Juan. "Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light." *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 43. pp 139-149. 2003
9. CHEDEVILLE, Olivier; Tosun-Bayraktar, Ayse; Porte, Catherine. "Modeling of Fenton reaction for the oxidation of phenol in water." *Journal of automated methods & management in chemistry*. Vol 2. pp 31-36. 2005.
10. CHEN, T.Y; Kao, C.M; Yeh, T.Y; Chien, H.Y; Chao, A.C. "Application of a constructed wetland for industrial wastewater treatment: A pilot-scale study". *Chemosphere*. Vol. 64. pp. 497-502. 2006.
11. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). "Road map to understanding innovative technology options for brownfields investigation and cleanup." Technology innovation office. Third Edition. Appendix B. 2001. Washington D.C.
12. FORTUNY, A.; Font, J.; Fabregat, A. "Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol 19. pp 165-173. 1998
13. GERNJAK, Wolfgang; Krutzler, Thomas; Glaser, Andreas; Malato, Sixto; Cáceres, Julia; Bauer, Rupert; Fernández-Alba, A.R. "Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants" *Chemosphere*. Vol 50. pp 71-78. 2003

- 14.(a)GIL-PAVAS, Edison; Palacio, Claudia; Baena, Catalina; Medina Juan Miguel. "Fotodegradación de soluciones de clorofenol-cromo y tolueno-benceno utilizando como catalizador mezcla de dióxido de titanio (TiO₂), bentonita y ceniza volante". Cuaderno de Investigación. Documento 34. Julio de 2005.
- 14.(b)GIL-PAVAS, Edison; Giraldo, Catalina; Camargo, Paola Andrea; Ossa, Carolina. "Proceso "Acoplado" físico-químico y biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cianuro". Cuaderno de Investigación. Documento 38. Noviembre de 2005.
- 15.HE, Feng; Lei, Le-cheng. "Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process." Jzeus. Vol 5. pp 198-205. 2004
- 16.HERRMANN, Jean-Marie. "Heterogeneous Photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants". Catalysis Today. pp. 115-129. 1999
- 17.HIDALGO, Aurelio; Jaureguibeitia, Arrate; Prieto, M. Bergoña; Rodríguez-Fernández, Concepción; Serra, Juan L., Llama, María J. "Biological treatment of phenolic industrial wastewaters by *Rhodococcus erythropolis* UPV-1". Enzyme and Microbial Technology. Vol. 31. pp. 221-226. 2002.
- 18.HUNTER, F. "Chemical oxidation, Technologies for the Nineties." Technomic Publication. 1997

19. KAJITVICHYANUKUL, Puangrat; Suntronvipart, Nattapol. "Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method." Environmental Nanomaterial and Development Unit, Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, 2006
20. KARGI, Fikret; Eker, Serkan. "Kinetics of 2,4-dichlorophenol degradation by *Pseudomonas putida* CP1 in batch culture." International Biodeterioration & Biodegradation. Vol 55. pp 25-28. 2005
21. KATSUMATA, Hideyuki; Kawabe, Shinsuke; Kaneco, Satoshi; Suzuki, Tohru; Ohta, Kiyohisa. "Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol 162. pp 297-305. 2004
22. KAVITHA V; Palanivelu K. "The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol" Chemosphere. Vol. 55. pp 1235-1243. 2004
23. KIM. K; Fujita, M; Dalmon, H; Fujie, K. "Biodegradability improvement and structural conversion of polyvinyl alcohol (PVA) by sub- and supercritical water reaction." Journal of Chemical Engineering of Japan. Vol 37. pp 744-750. 2004
24. KUMAR, Arinjay; Kumar, Shashi; Kumar, Surendra. "Biodegradation kinetics of phenol and catechol using *Pseudomonas putida* MTCC 1194." Biochemical Engineering Journal. Vol 22. pp 151-159. 2005

25. LARA B, Jaime Andrés. "Depuración de aguas residuales municipales con humedales municipales" Trabajo final, Master en ingeniería y gestión ambiental, Universidad politécnica de Cataluña, 1998.
26. LEDAKOWICZ, Stanislaw; Solecka, Monika; Zylla, Renata. "Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes." *Journal of Biotechnology*. Vol 89. pp 175-184. 2001.
27. LEVENSPIEL, Octave. "Chemical Reaction Engineering". John Wiley & Sons Tercera Edición. New York. 1999
28. MACIEL, R; Sant'Anna Jr; Dezotti, M. "Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions". *Chemosphere*. Vol. 57. pp 711-719. 2004.
29. MALATO, Sixto; Blanco, Julián; Maldonado, Manuel; Oller, Isabel; Gernjak, Wolfgang; Pérez-Estrada, Leonidas. "Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant." *Journal of Hazardous Materials*. Vol 146. pp 440-446. 2007.
30. MANOJLOVIC, D.; Ostojic, D.R.; Obradovic, B.M.; Kuraica, M.M.; Krsmanovic, V.D.; Puric, J. "Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator." *Desalination*. Vol 213. pp 116-122. 2007.
31. MERCK. Catálogo de Productos. USA. p.p 153.2006
32. MERLIN, Gerard; Pajeau, Jean-Luc; Lissolo, Thierry. "Performances of constructed wetlands for municipal wastewater treatment in rural mountainous area'. *Hydrobiologia*. 2002. pp 87-98.

33. MONJE C, Luis Eduardo. Humedales artificiales como alternativa de tratamiento para aguas residuales domésticas. Ed. Corporación autónoma Regional de Cundinamarca, Colombia, pp 15-35. 2000
34. MONTGOMERY, Douglas. "Design and analysis of experiments". Fifth edition. Wiley and sons. 2005
35. MUÑOZ, Ivan. "Life cycle assessment as a tool for green chemistry: application to different advanced oxidation processes for wastewater treatment." Barcelona, 2006, 266 p. Tesis (Doctor en Ciencias Ambientales). Universitat Autònoma de Barcelona. Unitat de Química Física. Departamento Química.
36. NAMKUNG, K.C.; Burgess, A.E.; Bremner, D.H.; Staines, H. "Advanced Fenton processing of aqueous phenol solutions: A continuous system study including sonication effects" Ultrasonics Sonochemistry. Vol 15. pp171-176. 2008.
37. NUÑEZ LI; García-Hortal J.A; Torrades F. "Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes" Dyes and Pigments. Vol. 75. pp 647-652. 2007
38. PARSONS, Simon. "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment." IWA publishing. pp111-136. 2004

39. PATERLINI, Willian and Pupo, Raquel. "Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D". *Chemosphere*. Vol. 58. pp 1107-1116. 2005.
40. PEREZ, Jaime; Moreno, Ivan; Betancur, Manuel; Moreno, Jaime; Buitron, Germán. "Tratamiento biológico de aguas residuales contaminadas con altas concentraciones de fenol". XV Congreso nacional de ingeniería sanitaria y ciencias ambientales. 2006
41. POLAERT, I; Wilhelm, A.M.; Delmas, H. "Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption-oxidation process on activated carbon". *Chemical Engineering Science*. Vol. 57. pp. 1585-1590. 2002.
42. RAHMANI, Gazi Nazmul Haq; Sterberg, Steven P.K. "Bioremoval of lead from water using *Lemna minor*." *Bioresource Technology*. Vol 70. pp 225-230. 1999.
43. RODRIGUEZ, Miguel. "Fenton and UV-Vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment degradation, mineralization and biodegradability enhancement." Barcelona, 2003, 322 p. Tesis (Doctor en Ingeniería Química). Universitat de Barcelona. Facultat de Química. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia.
44. RUBIANO, Claudia Marcela; Laguna, William Alejandro; Zapata, Carmen Elena; Marín, Juan Miguel. "Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los proceso de remoción de fenoles en medio acuoso" *Gestión y Ambiente*. Vol. 8. pp 105-121. 2005.

45. RUPPERT, G; Buer, R. "The photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process". J. Photochem. Photobiol. A: Chem. Vol. 73. pp 75-78. 1993.
46. SCHWINGEL de OLIVEIRA, Isadora; Viana, Lilian; Verona, Cenira; Vargas Fallavena, Vera Lúcia; Nunes Azevedo, Carla Maria; Pires, Marcal. "Alkydic resin wastewaters treatment by Fenton and photo-Fenton processes." Journal of Hazardous Materials. Vol 146. pp. 564-568. 2007
47. SERPONE, N; Emeline, A.V. "Suggested Terms and Definitions in Photocatalysis and Radiocatalysis". International Journal of Photoenergy. Vol. 4. pp 91-131. 2002
48. SPACEK, W. and Bauer, R. "Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment-comparison between photodegradation with TiO₂ and the photo-fenton reaction" Chemosphere. Vol. 30. pp.477-484. 1995.
49. STOTTMEISTER, A; Wiebner, P; Kusch, P; Kappelmeyer, U; Kastner, M; Bederski, O; Muller, R.A; Moormann, H. "Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment". Biotechnology Advances. Vol 22. pp. 93-117. 2003
50. TORRADES, Francesc; Pérez, Montserrat; Mansilla, Héctor; Peral, José. "Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents." Chemosphere. Vol 53. pp 1211-1220. 2003
51. TURTON, R. and Bailie, R. C. "Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes". Second Edition. Prentice Hall. 2003

52. WILL, I.B.S.; Moraes, J.E.F.; Teixeira, A.C.S.C.; Guardani, R.; Nascimento, C.A.O. "Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors." *Separation and Purification Technology*. Vol 34. pp. 51-57. 2004.
53. XIAO, Min; Zhou, Jiti; Tan, Yue; Zhang, Aili; Xia, Yuanhua; Ji, Lei. "Treatment of highly-concentrated phenol wastewater with an extractive membrane reactor using silicone rubber". *Desalination*. Vol. 295. pp 281-293. 2006
54. YU, C-P y Yu, Y-H. "Identifying useful real-time control parameters in ozonation process." *Water Science and Technology*. Vol 42. pp 435-440. 2000
55. ZAINAL, Zulkarnain; Hui, Lee Kong; Hussein, Mohd Zobir; Taufiq-Yap, Yun Hin; Abdullah, Abdul Halim; Ramli, Irmawati. "Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps." *Journal of Hazardous Materials*. Vol. B125. pp 113-120. 2005.

Cibergrafía

56. ACERCAR @
Decreto 1594 del 26 de Junio de 1984 de la legislación Colombiana.
[Online]. [Citado 25 de enero de 2007].
Disponible en Internet:
http://www.acercar.org.co/industria/legislacion/hidrico/vertimientos/d1594_1984.pdf

57. ARRIAGA, Maria de la Luz; Sandoval, G; García, R; Ramos, C.R. “Degradación de clorofenoles por fotocatalisis”. [Online]. [Citado 25 de enero de 2007].

Disponible en Internet:

<http://www.csva.gob.mx/foromundial/material.htm>

58. DOMÉNECH, X; Jardim, W.F.; Litter, M. “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”. In: Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea. Programa Iberoamericano de ciencia y Tecnología para el desarrollo (CITED). [Online] [Citado 21 de diciembre de 2007].

Disponible en Internet:

<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/default.htm>

59. IDEAM@

Demanda química de oxígeno, método de reflujo abierto [online] [Citado 21 de enero de 2008].

Disponible en Internet:

<http://www.ideam.gov.co/temas/calidad/dqo.pdf>

60. NWRI @

“Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water” Cap. 3. [Online]. [Citado 2 de enero de 2008].

Disponible en Internet:

<http://www.nwri-usa.org/uploads/TT%20Chapter%203.pdf>

61. DOCTOR CALDERÓN LABORATORIOS LTDA.

Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno DBO₅ método respirométrico. [Online]. [Citado 22 de septiembre de 2007].

Disponible en Internet:

http://www.drcalderonlabs.com/Metodos/Analisis_De_Aguas/Determinacion_DBO5_Metodo_Respirometrico.htm

62. OLLER, Isabel. "Degradación y detoxificación mediante fotocatalisis solar de sustancias consideradas contaminantes prioritarios por la unión Europea". 2003. [online] [Citado 12 de enero de 2008]

Disponible en Internet:

http://www.psa.es/webesp/projects/fotodetox/documents/PresentacionDEA_IsabelOllerAlberola_BES_2003_3767.pdf

ANEXOS

Anexo 1. Flujo de efectivo del proyecto.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
INGRESOS		\$20,300,071.79	\$21,619,576.45	\$23,024,848.92	\$24,521,464.10	\$26,115,359.27	\$27,812,857.62	\$29,620,693.37	\$31,546,038.44	\$33,596,530.94	\$35,780,305.45
- COSTO TOTAL		\$149,474,709.28	\$158,057,380.23	\$167,133,058.77	\$176,730,076.23	\$186,878,392.77	\$197,609,691.03	\$208,957,475.23	\$220,957,175.91	\$233,646,260.78	\$247,064,351.88
- DEPRECIACION		\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20
- AMORTIZACION DIFERIDOS		\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84
UTILIDAD ANTES IMPUESTOS		-\$134,401,918.53	-\$141,665,084.82	-\$149,335,490.89	-\$157,435,893.17	-\$165,990,314.54	-\$175,024,114.45	-\$184,564,062.90	-\$194,638,418.51	-\$205,277,010.88	-\$216,511,327.47
- IMPUESTOS		-\$51,744,738.63	-\$54,541,057.66	-\$57,494,163.99	-\$60,612,818.87	-\$63,906,271.10	-\$67,384,284.06	-\$71,057,164.22	-\$74,935,791.13	-\$79,031,649.19	-\$83,356,861.08
UTILIDAD DESPUES IMPUEST.		-\$134,401,918.53	-\$141,665,084.82	-\$149,335,490.89	-\$157,435,893.17	-\$165,990,314.54	-\$175,024,114.45	-\$184,564,062.90	-\$194,638,418.51	-\$205,277,010.88	-\$216,511,327.47
+ DEPRECIACIONES		\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20	\$3,074,871.20
+ AMORTIZACION DIFERIDOS		\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84	\$2,152,409.84
FLUJO DE EFECTIVO	-\$83,422,552.80	-\$129,174,637.49	-\$136,437,803.78	-\$144,108,209.85	-\$152,208,612.13	-\$160,763,033.50	-\$169,796,833.41	-\$179,336,781.86	-\$189,411,137.47	-\$200,049,729.84	-\$211,284,046.43