



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**EVALUACIÓN DE UN PROCESO INTEGRADO DE ADSORCIÓN Y
OXIDACIÓN AVANZADA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES REALES**

Oscar Mauricio Martínez Ávila

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia

2012

**EVALUACIÓN DE UN PROCESO INTEGRADO DE ADSORCIÓN Y
OXIDACIÓN AVANZADA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES REALES**

Oscar Mauricio Martínez Ávila

Trabajo final presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director:

Ph.D., MSc. José Herney Ramírez Franco

Línea de Investigación:

Catálisis ambiental

Grupo de Investigación:

Materiales, catálisis y medio ambiente

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2012

A quienes aún creen en que podemos forjar un futuro mejor; a quienes aportan a este mundo con su grano de arena; a quienes siguen adelante pese a las adversidades.

A quienes descuide por comprometerme con este trabajo, pero en particular a mis papas, quienes han sido la razón para seguir con mis constantes esfuerzos, pero también a Nancy, por tenerme paciencia con mis constantes chocheras.

Agradecimientos

El autor agradece la muy valiosa colaboración recibida a lo largo del desarrollo del proyecto, por parte del Ingeniero Herney Ramírez, director de este trabajo. De forma especial un reconocimiento al ingeniero Edwin García Másmela, jefe del Laboratorio Ambiental de la CAR, quien permitió el desarrollo del mismo en las instalaciones del laboratorio ambiental y quien apoyó continuamente la ejecución de éste.

Por otra parte, quisiera agradecer a la ingeniera Nancy Ángela Peña, contratista del laboratorio ambiental de la CAR, por sus aportes, su ayuda en el ajuste de las técnicas de medición y por el acompañamiento brindado de principio a fin. En cuanto a Magda Lorena Toledo y Luisa María Fernández, Ingenieras químicas egresadas de la Universidad Nacional en Bogotá, se les agradece sus aportes valiosos en cuanto a la estandarización de los ensayos de oxidación, así como la preparación y caracterización de uno de los materiales adsorbentes empleados en el estudio, respectivamente.

Resumen

El tratamiento de aguas residuales continúa siendo un problema de significativa importancia hoy en día, de la buena comprensión que se tenga sobre el sistema a tratar, así como de los requerimientos mismos de calidad del agua, depende en buena medida el nivel de efectividad con el que se realice dicho tratamiento. Normalmente, por la gran variedad y complejidad de aguas residuales existentes, se requieren de soluciones particulares que cumplan con dicho desafío. El presente documento expone la evaluación de dos tratamientos complementarios (Oxidación con reactivo Fenton y adsorción con carbón activado), en busca de mejorar la calidad de dos efluentes residuales reales, uno proveniente de los residuos de un laboratorio de análisis químico, y otro derivado de la actividad minera. Para cada efluente se valoró el desempeño de cada proceso por separado y con base en la información recopilada se estableció la secuenciación más favorable para la remoción de contaminantes. En el caso del efluente de laboratorio se encontró que la secuencia Oxidación-Adsorción permite una máxima remoción de materia orgánica del 58% de COT, así como retención de metales pesados de 23%, 47%, 19% y 43% para Zn, Cu, Mn y Fe respectivamente. Por su parte, en el efluente de mina la secuencia Oxidación-Adsorción admitió una degradación máxima de la materia orgánica del 68% respecto a COT, y remoción de metales pesados de 6%, 33%, 33% y 49% para Zn, Cu, Mn y Fe respectivamente. Se evidenció además, que en el caso de la mina, su efluente se ve visiblemente afectado por la presencia de interferencias tales como los sólidos suspendidos, las que no se presentaron en el caso del laboratorio. Se encontró además, que un modelo de correlación multivariable permite realizar la evaluación económica del proceso con base en una función de costos, la cual dio como resultado una mejora de casi 36% en el costo, respecto de la condición de mejor remoción encontrada, cumpliendo en todos los casos, con las restricciones establecidas para la remoción de contaminantes.

Palabras clave: Reactivo Fenton, Adsorción, Carbón activado, Aguas residuales industriales, Efluentes reales, remoción de COT

Abstract

Wastewater treatment continues being a problem of significant importance nowadays. A proper understanding about the system to be treated, as well as the requirements of water quality, will help to improve the effectiveness of the treatment. Normally, by the variety and complexity of existing sewage, they require particular solutions that meet this challenge. This document sets out the evaluation of two complementary treatments (Fenton reagent oxidation and adsorption with activated carbon), in order to improve the quality of two real industrial wastewater effluent. The first is derived from the residues of a chemical analysis laboratory, and the second is come from mine activity. The performance of each process was assessed separately over the effluents, and base on the information acquired, the best sequence was established, in accordance with the best pollutants removal. In the laboratory effluent it was found that the sequence Fenton reagent-Adsorption allows a maximum removal of organic matter around of 58% of TOC, as well as retention of heavy metals of 23%, 47%, 19% and 43% for Zn, Cu, Mn and Fe respectively. On the other hand, over the mine effluent the same sequence admitted a degradation of organic matter of 68% TOC, and removal of heavy metals from 6%, 33%, 33% and 49% for Zn, Cu, Mn and Fe respectively. It also emerged that in the case of the mine, its effluent is visibly affected by the presence of interference such as settleable solids, which were not presented in the case of the laboratory. It was also evident that a multivariable second order model allows the economical assessment of the process based on a cost function. Results of that economic assessment show an improvement of almost 36% in the cost, related to the best removal condition found, allowing in all cases, complying with the restrictions established for the removal of pollutants.

Keywords: Fenton reagent, Adsorption, Activated carbon, Industrial wastewaters, real effluents, TOC removal.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XV
Lista de Símbolos y abreviaturas	XVII
Introducción	1
1. Estado del arte	5
1.1 Procesos avanzados de oxidación.....	6
1.2 Proceso con reactivo Fenton	9
1.2.1 Aspectos cinéticos	10
1.2.2 Variables del proceso.....	12
1.2.3 Proceso Fenton y efluentes residuales industriales.....	13
1.3 Proceso de adsorción	15
1.3.1 Características esenciales del adsorbente	16
1.3.2 Isotermas de adsorción	18
1.3.3 Modelos de correlación para la adsorción	20
1.3.4 Adsorción con carbón activado	22
1.4 Sistemas combinados entre adsorción y oxidación avanzada.....	25
2. Experimentación sobre la etapa de oxidación con reactivo Fenton	27
2.1 Metodología.....	27
2.1.1 Materiales y métodos asociados	29
2.2 Resultados.....	32
2.2.1 Efluente de laboratorio	32
2.2.2 Efluente de mina	41
3. Experimentación sobre la etapa de adsorción con carbón activado	51
3.1 Metodología.....	51
3.2 Resultados.....	53
3.2.1 Preparación y caracterización de carbones activados.....	53
3.2.2 Isotermas de adsorción	56
3.2.3 Remoción sobre los efluentes	62
4. Evaluación global del proceso	73
4.1 Secuenciación de procesos	73
4.2 Consideraciones económicas del proceso Fenton	77

4.2.1	Aspectos ligados a la naturaleza de los contaminantes	77
4.2.2	Aspectos ligados a las condiciones operacionales.....	79
4.2.3	Aspectos ligados con el contexto del tratamiento.....	82
4.3	Evaluación económica del tratamiento	84
5.	Conclusiones y recomendaciones	91
	Conclusiones	91
	Recomendaciones	92
A.	Anexo: Caracterización inicial de efluentes y procedimiento de muestreo.....	93
B.	Anexo: Datos primarios del estudio	99
C.	Anexo: Datos asociados a la validación de la técnica de COT.....	107
D.	Anexo: Ajuste de isotermas de adsorción para los carbones activados.....	111
E.	Anexo: Ajuste del modelo matemático y evaluación económica	117
	Bibliografía	125

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.....	8
Figura 1-2. Representación esquemática de la superficie interna y externa en un adsorbente.	18
Figura 1-3. Grupos de isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC	19
Figura 2-1. Esquema de los pasos seguidos para evaluar la etapa oxidativa del tratamiento.	27
Figura 2-2. Montaje experimental de la etapa de oxidación.	30
Figura 2-3. Efecto del pH en la mineralización de aguas residuales del laboratorio.....	34
Figura 2-4. Efecto de la temperatura en la mineralización de aguas residuales del laboratorio.	35
Figura 2-5. Efecto de la concentración de hierro en la mineralización de aguas residuales del laboratorio.	36
Figura 2-6. Remoción final de COT (90 minutos) para el intervalo de Fe^{+2} evaluado.....	37
Figura 2-7. Efecto de concentración de H_2O_2 en la mineralización de aguas residuales del laboratorio.....	38
Figura 2-8. Gráfica de regresión de datos medidos contra calculados con el modelo matemático.....	40
Figura 2-9. Efecto del pH en la mineralización de aguas residuales de mina.....	43
Figura 2-10. Efecto de la concentración de hierro en la mineralización de aguas residuales de mina.	44
Figura 2-11. Efecto de concentración de H_2O_2 en la mineralización de aguas residuales de mina.	45
Figura 2-12. Consumo de H_2O_2 en el medio reactivo, bajo la presencia o no de diferentes sustancias.	46
Figura 2-13. Remoción de COT para distintas condiciones iniciales del efluente.....	47
Figura 2-14. Gráfica de regresión de datos medidos contra calculados con el modelo matemático.....	48
Figura 3-1. Esquema de los pasos seguidos para evaluar la etapa de adsorción.	52
Figura 3-2. Esquema de preparación del carbón activado CA_1	54
Figura 3-3. Isotermas de adsorción para los contaminantes objetivos empleando CA_1 ...58	
Figura 3-4. Isoterma de adsorción para los contaminantes objetivos empleando CA_259	
Figura 3-5. Efecto del pH sobre la remoción de contaminantes durante la adsorción.61	
Figura 3-6. Porcentaje de analito adsorbido sobre el efluente residual de laboratorio empleando CA_1	63

Figura 3-7. Porcentaje de analito adsorbido sobre el efluente residual de laboratorio empleando CA ₂	64
Figura 3-8. Perfil de remoción para la condición natural del efluente de laboratorio empleando CA ₁	65
Figura 3-9. Perfil de remoción del efluente de laboratorio más catalizador y reactivo de oxidación Fenton, empleando CA ₁	66
Figura 3-10. Porcentaje de analito adsorbido sobre el efluente residual de mina empleando CA ₁	67
Figura 3-11. Porcentaje de analito adsorbido sobre el efluente residual de mina empleando CA ₂	69
Figura 3-12. Perfil de remoción del efluente de mina empleando CA ₁	70
Figura 3-13. Perfil de remoción del efluente de laboratorio más catalizador y reactivo de oxidación Fenton, empleando CA ₁	71

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1. Potenciales de oxidación de algunos oxidantes	7
Tabla 1-2. Características principales de la fisisorción y la quimisorción.....	16
Tabla 1-3. Contaminantes en agua que son adsorbidos efectivamente por carbones activados.....	23
Tabla 2-1. Caracterización hecha a los efluentes estudiados.....	28
Tabla 2-2. Resumen de técnicas empleadas en la evaluación de la etapa de oxidación.	30
Tabla 2-3. Condiciones experimentales y remoción de COT (X_{TOC}) en el efluente de laboratorio alcanzadas en el proceso oxidativo.	33
Tabla 2-4. Coeficientes calculados para el modelo por ajuste de mínimos cuadrados. ...	39
Tabla 2-5. Condiciones experimentales y remoción de COT (X_{TOC}) en el efluente mina alcanzadas en el proceso oxidativo.....	41
Tabla 2-6. Coeficientes determinados para el modelo por ajuste de mínimos cuadrados.	48
Tabla 3-1. Resumen de técnicas empleadas en la evaluación de la etapa adsorptiva. ...	51
Tabla 3-2. Análisis elemental y de trazas de la madera de pino Pátula.....	54
Tabla 3-3. Caracterización del carbón activado CA ₁ obtenido.....	55
Tabla 3-4. Caracterización del carbón activado CA ₂ comercial.	56
Tabla 3-5. Diseño de experimentos asociado a la elaboración de isotermas de adsorción.	57
Tabla 3-6. Parámetros de ajuste al modelo de Freundlich para la adsorción en fase líquida de los contaminantes estudiados.	60
Tabla 3-7. Concentraciones inicial y final para la adsorción de contaminantes en el efluente de laboratorio empleando carbón activado CA ₁	63
Tabla 3-8. Concentraciones inicial y final para la adsorción de contaminantes en el efluente de laboratorio empleando carbón activado CA ₂	65
Tabla 3-9. Concentraciones inicial y final para la adsorción de contaminantes en el efluente de mina empleando carbón activado CA ₁	68
Tabla 3-10. Concentraciones inicial y final para la adsorción de contaminantes en el efluente de mina empleando carbón activado CA ₂	69
Tabla 4-1. Condiciones de operación para los ensayos de secuenciación en el efluente de laboratorio.	74
Tabla 4-2. Condiciones de operación para los ensayos de secuenciación en el efluente de mina.	74

Tabla 4-3. Remoción de contaminantes bajo los esquemas de secuenciación 1 y 2 para el efluente de laboratorio.....	74
Tabla 4-4. Remoción de contaminantes bajo los esquemas de secuenciación 1 y 2 para el efluente de mina.....	75
Tabla 4-5. Remoción de contaminantes bajo los esquemas de secuenciación 3 y 4 para el efluente de laboratorio.....	75
Tabla 4-6. Remoción de contaminantes bajo los esquemas de secuenciación 3 y 4 para el efluente de mina.....	76
Tabla 4-7. Caracterización de los efluentes tratados respecto de la normatividad vigente asociada (Secuencia Reacción-Adsorción).....	76
Tabla 4-8. Costos comparativos de los reactivos empleados en el proceso Fenton.	81
Tabla 4-9. Restricciones del problema de optimización.	86
Tabla 4-10. Costos individuales asociados a la evaluación económica.....	88
Tabla 4-11. Condiciones de restricción definidas para la evaluación económica.	88

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad
A	Área	m^2
$A.A$	Absorción Atómica	
A_{BET}	Área calculada con BET	m^2/g
BET	Branauer-Emmett-Teller	
C_i	Concentración de la especie i	mg/L
C_0	Concentración inicial de la especie i	mg/L
C_e	Concentración de equilibrio en adsorción de fase líquida	mg/L
CA	Carbón Activado	
CA_1	Carbón activado a partir de pino patula	
CA_2	Carbón activado comercial de Merck	
CT	Carbono Total	mg/L
CI	Carbono inorgánico	mg/L
COT	Carbono orgánico Total	mg/L
d_{poro}	Diámetro de poro	nm
GAMS	General Algebraic Modelin System	-
ICP-MS	Plasma inductivamente acoplado a masas	
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno	mg/L
DQO	Demanda química de oxígeno	mg/L
J	Constante de adsorción isoterma BET	-
k	Constante de isoterma de Freundlich	-
K_{1-i}	Constante de velocidad de reacción	$M^{-1}s^{-1}$
M	Cantidad de adsorbente empleado	g
n	Constante de adsorción isoterma de Freundlich	-
P	Presión parcial de gas	Atm
P^0	Presión de saturación de gas	Atm
PAO	Proceso avanzado de oxidación	
ppm	Partes por millón	-
R	Radical orgánico	
R^2	Coefficiente de correlación lineal	-
Q	Caudal	L/min
T	Temperatura	$^{\circ}C$
TGA	Análisis termo gravimétrico	
t	Tiempo	Min
X	Cantidad de analito adsorbido	G
X_m	Parámetro de cubrimiento	-
X_i	Variables naturales del modelo matemático	-
x_i	Variables codificadas del modelo matemático	-

Símbolo	Término	Unidad
X_{TOC}	Porcentaje de remoción de COT	%
V	Volumen	m^3
V_R	Volumen de reactor	
Y	Variable de respuesta	
$[\text{Fe}]$	Concentración de hierro	mg/L
$[\text{H}_2\text{O}_2]$	Concentración de peróxido de hidrógeno	mM

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
α_{BET}	Factor de superficie	m^2/g
β_i	Parámetros de interacción del modelo matemático	-
θ_a	Fracción de sitios cubiertos	-

Introducción

Los efectos que tienen los contaminantes presentes en los efluentes residuales industriales sobre los cuerpos de agua, el entorno en el que se vierten y en la salud humana, son diversos y con características bastante heterogéneas. De éste panorama se puede inferir entonces, que el adecuado tratamiento de dichos contaminantes permite no solo reducir sus efectos nocivos, sino que a la vez, incrementa la posibilidad de un posterior re-uso del agua en la actividad originaria de los residuos o en otras complementarias. En ese sentido, el papel que juegan los tratamientos al final del tubo (pos proceso), siguen siendo de vital importancia en busca de acercarse cada vez más a una condición favorable en la cual, los efectos negativos sobre el medio ambiente se mitigan, y se promueve la reutilización de los efluentes tratados.

Sin embargo, pese a los continuos avances en el mejoramiento y desarrollo de nuevas técnicas para el tratamiento de efluentes residuales, siguen existiendo efluentes de características complejas que requieren de un mayor esfuerzo para su descontaminación. Tanto es así, que no existe aún tratamiento alguno que sea capaz de abordar todos los diferentes tipos de efluentes residuales, obteniendo resultados satisfactorios en todos los casos. En consecuencia, la tendencia actual se dirige hacia la búsqueda de soluciones particulares a problemas particulares (*ad hoc solutions*) para garantizar así, una descontaminación acorde con los requerimientos específicos de cada proceso (Bianco et al, 2011).

Uno de los casos en los que los efluentes son difíciles de tratar, es el de los residuos químicos generados en laboratorios de análisis. Tales residuos son subproductos de la investigación, enseñanza y realización de ensayos en general. Estos pueden ser considerados como uno de los más contaminantes, y al mismo tiempo, quizá los que más desafíos presentan para el tratamiento y posterior disposición debido a sus características (Benatti et al, 2006). Dentro de sus constituyentes pueden estar desechos formados durante la operación de los laboratorios, que incluyen los experimentos químicos, biológicos y microbiológicos sobre una gran variedad de muestras sintéticas y naturales.

Tan solo en Bogotá para el año 2011, se estimaba que la cantidad de laboratorios de análisis físico-químico, biológico y microbiológico de índole comercial, junto con los fabricantes de productos químicos se ubicaba en torno a 264 empresas (Cámara, 2012); si a eso se le suman los laboratorios de características semejantes asociados a los

establecimientos de carácter público, los laboratorios de las universidades y los centros de investigación y desarrollo, el total estimado ascendería a cerca de 505 dentro de la ciudad¹. Lo anterior a su vez, refleja que el problema de contaminación del agua puede crecer a la par con la cantidad de laboratorios si las medidas de mitigación no son las apropiadas.

Es así como, aunque este tipo de industria tiende a tratar sus residuos líquidos, los tratamientos suelen ser elementales y dejan en el medio aún, cantidades significativas de material contaminante que se vierte en las fuentes hídricas, tales como metales pesados, componentes orgánicos e inorgánicos, residuos biológicos y microbiológicos, todos ellos, contaminantes presentes en grandes concentraciones que derivan en un deterioro significativo del agua (Tchobanoglous et al, 2004). De forma general, los tratamientos más empleados en los laboratorios se enfocan hacia la acción química y física, como la neutralización, precipitación y reducción, en miras de obtener residuos ligeramente menos tóxicos (Mañunga et al, 2010). Pese a esto, en la mayoría de los casos, los productos de tratamiento no son aptos para ser eliminados con seguridad en el alcantarillado (Benatti et al, 2006).

Otro tipo de efluentes residuales con características complejas, pero raramente tratados, son los efluentes asociados a los procesos de explotación minera. Se puede decir que éstos contienen contaminantes característicos, generados por la naturaleza de la actividad y por los recursos empleados en ello. Dentro de los más relevantes a considerar se encuentran los metales pesados, como el Plomo, Zinc, Aluminio, Cromo y Mercurio, elementos que inciden en los procesos de contaminación, que a su vez concluyen en la afectación de las cadenas alimenticias, así como en problemas de salud como el Alzheimer y el Autismo (WHO, 2008).

En Colombia la explotación minera se ha desarrollado vertiginosamente, en el sentido de expandirse a una gran proporción del territorio nacional, pero el mismo afán expansionista ha conllevado a la ejecución de prácticas poco efectivas, riesgosas y con un gran deterioro del medio ambiente circundante, en particular del recurso hídrico (IDEAM, 2010). Uno de los hechos que hace más grave el problema, es la ineficiencia de la legislación asociada a la calidad del agua. Ello conlleva a prácticas inaceptables de disposición y vertimiento de los residuos, todo por la inconveniencia de invertir dinero en tratamientos costosos que depuren apropiadamente la calidad de los efluentes.

Una alternativa para dar solución a los problemas particulares expuestos, la constituye el uso de los procesos avanzados de oxidación (PAOs), los cuales han recorrido ya un largo camino en busca de condiciones propicias para el tratamiento de efluentes complejos de diversa índole. Estos han sido empleados desde la década de los 70's en la degradación de compuestos orgánicos sobre aguas superficiales, residuales

¹ Dato calculado a partir de la información presentada por el IDEAM ,respecto de los laboratorios de análisis químico acreditados ante la entidad, reportes de la Universidad Nacional de Colombia sobre la cantidad de laboratorios existentes a 2011 y consultas a los principales centros de educación superior de la ciudad.

industriales y domésticas, así como en la destrucción de contaminantes en lodos y para controlar algunos compuestos orgánicos volátiles (COV), pudiendo incluso, mineralizar dichos contaminantes hasta CO_2 y H_2O por el uso de los radicales hidroxilo (OH^\bullet) (Ray et al, 2006). Aunque muchos tratamientos se han usado a lo largo de los años con el mismo objetivo, los PAOs han demostrado ser eficientes para reducir la materia orgánica independientemente de la naturaleza de la misma (Walling, 1975).

Uno de los PAOs de mayor aplicación es la oxidación con reactivo Fenton ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$) la cual propicia la oxidación de compuestos tóxicos como pesticidas, fenoles, colorantes y en general cualquier compuesto orgánico, dada su poca selectividad hacia ellos (Andreozzi et al, 1999). El reactivo Fenton ha sido probado en el tratamiento de una gran variedad de compuestos orgánicos peligrosos de diversa naturaleza, siendo empleado en efluentes reales complejos como en los casos de (Bautista et al, 2007), (Martínez et al. 2011), (Badawy & Ali, 2006), entre otros. El proceso se puede catalogar como sencillo y relativamente poco costoso, tomando lugar a bajas temperaturas y bajas presiones (Bigda, 1995). La principal ventaja del tratamiento con reactivo Fenton es que los reactivos requeridos son de fácil adquisición, a su vez, son de fácil manejo medioambiental y son relativamente menos costosos que otros oxidantes (Kavitha & Palanivelu, 2004). Sin embargo, se requiere un conocimiento profundo del sistema reactivo, para poder fijar las condiciones operacionales a las cuales la degradación se da con mejores resultados.

Por otra parte, la adsorción de contaminantes mediante carbones activados (CA), puede ser empleada en miras de complementar la oxidación catalítica con el reactivo Fenton, pudiendo así, retener algunos de los contaminantes que no se puedan degradar durante dicho proceso. La adsorción con CA, principalmente de metales, es considerada un método físico-químico eficiente, sencillo y rentable que ha sido adoptado ampliamente para retener estos contaminantes (Lehmann et al, 1999). La adsorción de metales pesados a menudo se lleva a cabo en lotes o en modo continuo, donde la superficie de los CA caracterizada por un tamaño de poro definido, determina su capacidad de adsorción. A su vez, la estructura química del mismo influye en su interacción con adsorbatos polares y no polares, y los sitios activos que determinan el tipo de reacciones químicas con otras moléculas (Kalavathy et al, 2010). No cabe duda que uno de los éxitos del uso de los CA es el origen de los mismos, encontrando así, carbones activados de fuentes baratas y fácilmente disponibles como el carbón, coque, turba, carbón de madera, bagazo de caña de azúcar y la cáscara de arroz, todos ampliamente empleados para la retención de metales pesados con resultados exitosos (Ahmad et al, 2010).

Es así como el objetivo principal de este estudio, se centró en la evaluación de estos dos procesos, sobre dos efluentes residuales industriales reales con características como las mencionadas anteriormente, ambos de creciente importancia medioambiental al interior del país. El primero de ellos, un efluente proveniente de un laboratorio de análisis químico ubicado en Bogotá, y el segundo correspondiente al efluente de una mina de extracción ubicada en el departamento de Cundinamarca. Para ello se planteó la necesidad de caracterizar antes y después del tratamiento los efluentes en cuestión. De la misma manera se buscó establecer las condiciones operacionales que hacen más efectiva la oxidación catalítica en ambos efluentes, evaluando las principales variables de interés para la reacción. También se midió la eficiencia de remoción de metales pesados

por parte de un carbón activado de origen natural y su comparación ante uno comercial, siendo probados sobre los efluentes estudiados. Se definió la secuencia de operación que favorece de mejor manera al tratamiento global, y con base en los resultados encontrados, se valoró económicamente el proceso para una posible implementación en el caso de estudio del laboratorio de análisis.

Una revisión bibliográfica y estado del arte sobre los procesos de adsorción y oxidación avanzada con reactivo Fenton es presentada en la primera parte del documento. Enseguida se describen la metodología, los materiales y métodos empleados en el desarrollo del trabajo, seguidos de los resultados de la etapa de oxidación catalítica y de la etapa de adsorción. En la parte final del documento se exponen las conclusiones y recomendaciones derivadas del estudio.

Con el desarrollo de éste trabajo se logra un avance en miras a mejorar la mitigación de los efectos nocivos producidos por la contaminación de agua en efluentes residuales complejos. Además, dado que la evaluación es hecha sobre aguas residuales reales, la información recopilada provee indicios más certeros sobre la posibilidad de implementación a escala real de este tipo de tratamiento, y sirve como base para futuros desarrollos sobre el mismo tema. El estudio se desarrolló con la colaboración del grupo de investigación en materiales, catálisis y medio ambiente de la Universidad Nacional de Colombia, así como con el Laboratorio Ambiental de la Corporación Autónoma Regional de Cundinamarca CAR.

Estado del arte

Dentro de los contaminantes presentes en los efluentes residuales industriales más comunes, se pueden nombrar los metales pesados, los colorantes, algunos iones inorgánicos, compuestos orgánicos como los aromáticos, pesticidas y fenoles, y por otra parte algunos microorganismos. Todos ellos afectan de manera diversa la calidad del agua, siendo incluso sinérgicos entre sí, provocando daños más graves no solo en el propio recurso, sino en el entorno que circunda a éste. Por ejemplo, un claro indicio del detrimento en la calidad del agua se da por la simple apariencia que deja el vertido de los residuos sobre los cuerpos de agua, lo cual estéticamente, no es agradable bajo ningún punto de vista. Otro de los efectos más significativos de la contaminación por efluentes residuales, es el que produce sobre la salud humana, pues muchos de los contaminantes que de allí se derivan son tóxicos, cancerígenos, provocan enfermedades y en general, son nocivos para los seres humanos.

Buscando reducir el efecto nocivo de dichos contaminantes, el manejo de las aguas residuales industriales ha sido investigado durante muchas décadas. Muchos tipos de tratamientos se han sugerido para dichos efluentes, dependiendo de factores tales como el tipo de contaminantes, el tamaño requerido, la disponibilidad de materiales, entre otros. Es así como se encuentra que los tratamientos más sencillos, conocidos como primarios o mecánicos, incluyen procesos físicos que eliminan principalmente aceites, grasas, arenas y sólidos gruesos. Aunque elemental, este tratamiento es empleado en la mayoría de los casos, porque es un pre-acondicionamiento para etapas posteriores, y de su grado de remoción, depende que los tratamientos biológicos funcionen adecuadamente (Romero, 2010).

Otro tipo de tratamientos son los denominados secundarios, cuyo objetivo principal es la degradación del contenido de materia orgánica que contienen las aguas residuales, normalmente medido en términos de la DBO y la DQO. Algunos procesos aerobios como el uso de lodos activos, sistemas de aireación, lagunas de oxidación, filtros biológicos y biodiscos hacen parte de este grupo de técnicas. Por otro lado, la digestión anaerobia ha sido empleada como tratamiento secundario, principalmente cuando la carga orgánica es muy elevada (> 2500 mg DBO/L) (Rigola, 2000).

Siguiendo el orden de complejidad de los tratamientos, los conocidos como terciarios, aunque menos usados que los anteriores, se puede decir que completan la depuración del efluente, al promover la remoción de contaminantes que los tratamientos primario y secundario no son capaces de eliminar. Dentro de los procesos más comunes de éste conjunto se encuentran la filtración, la precipitación química, la adsorción con carbón activado y la oxidación con diversos agentes oxidantes (Rigola, 2000).

En el caso particular del tratamiento de efluentes residuales industriales de características complejas (efluentes con diversidad de contaminantes, pH bajos, múltiples interferencias, composición variable con el tiempo), los tratamientos convencionales no son lo suficientemente eficaces para mejorar la calidad de éstos, por lo que se hace necesario el uso de tratamientos terciarios, que sean acordes tanto con las necesidades de descontaminación, así como con las peculiaridades del efluente (Tchobanoglous et al, 2004), razón por la cual se deben analizar las opciones disponibles y definir entre ellas cual o cuales resultan apropiadas para el tratamiento particular de cada efluente.

Aunque a través de los años muchos tratamientos se han empleado con dicho propósito, los procesos avanzados de oxidación (PAO) han demostrado ser eficientes para el tratamiento de efluentes de tales características, posicionándose como una prominente alternativa para la degradación de sustancias orgánicas (Rodríguez et al, 2002). Dentro de los PAO, el tratamiento con reactivo Fenton es uno de los más estudiados y el de más fácil aplicación por lo que se presenta como una opción importante a ser evaluada.

Al mismo tiempo, un buen complemento de cualquier PAO lo constituye el uso de otro tratamiento terciario, la adsorción sobre carbón activado. Esto ya que se propicia una sinergia entre los procesos de manera que se pueda remover y capturar sino todos, la gran mayoría de los contaminantes presentes en este tipo de efluentes complejos. En efecto, la adsorción con carbón activado por si sola ha sido empleada ampliamente como mecanismo fácil, económico y eficaz para la retención de una gran diversidad de compuestos, la cual al ser combinada con una técnica que favorezca la destrucción de más contaminantes, resulta en una alternativa ambientalmente mucho más completa que lo que sería al emplearse sola (Ince & Apikyan, 2000).

1.1 Procesos avanzados de oxidación

De forma general se pueden definir a los procesos avanzados de oxidación, como aquellos procesos oxidativos en fase acuosa que se basan en el uso de radicales hidroxilo como especie principal que favorece la oxidación. Son procesos bastante eficientes para tratar compuestos recalcitrantes, que difícilmente podrían ser eliminados a partir de tratamientos biológicos (secundarios). Durante la oxidación, los PAO tienen la característica de degradar los compuestos orgánicos a CO_2 y agua, o por lo menos a compuestos menos tóxicos que los originalmente tratados (Muranaka, 2010).

Los radicales hidroxilo (OH^\bullet) son fuertes y no selectivos agentes oxidantes que se producen *in situ* en el medio reactivo. En efecto, tal como se aprecia de la Tabla 1-1, éstos cuentan con el segundo potencial de oxidación más alto entre las especies químicas individuales. No obstante, los radicales hidroxilo no son los únicos presentes en el medio durante la reacción, también se presentan los radicales superóxidos (O_2^\bullet), hidroperóxido (HO_2^\bullet) y alcóxido (RO^\bullet) quienes interactúan para promover la oxidación de las especies orgánicas presentes en el medio (Wang & Xu, 2012).

Tabla 1-1. Potenciales de oxidación de algunos oxidantes (Ray et al, 2006)

Oxidante	Potencial de oxidación (eV)
Flúor	3.0
Radical Hidroxilo	2.8
Ozono	2.1
Peróxido de Hidrógeno	1.8
Permanganato de Potasio	1.7
Peróxido de cloro	1.5
Cloro	1.4

Si bien los PAOs guardan entre sí esa característica primordial de emplear radicales hidroxilo en el proceso oxidativo, estos procesos se pueden diferenciar por el tipo de agentes que usan para generarlos, así como por la forma en la que están dispuestos en el medio. En la Figura 1-1 se presenta un diagrama que ilustra la división de los diferentes PAOs dependiendo de las características mencionadas. Cada uno de los procesos que allí se exponen, usan de una u otra manera la formación de los (OH^{*}) para propiciar la degradación de la materia orgánica presente en el agua, sin embargo la elección del tratamiento dependerá de una gran cantidad de variables que relacionan los contaminantes objetivo, el consumo energético, consumo de reactivos, posibles interferencias con el método, la disponibilidad de materiales, el costo, entre otras (Munter, 2001).

Como se aprecia, la versatilidad de los PAOs es una ventaja marcada frente a otros tratamientos al momento de abordar los efluentes residuales complejos, ya que la producción de los radicales hidroxilos se puede dar partiendo de diversas fuentes, buscando en cada caso, un mejor resultado dependiendo de las necesidades particulares del efluente (Andreozzi et al, 1999). Al mismo tiempo, el que este tipo de tratamientos sean capaces de generar grandes porcentajes de remoción de materia orgánica, sin necesidad de producir exceso de lodos químicos o biológicos, los convierte en una alternativa a considerar (Azbar et al, 2004).

En ese sentido, autores como (Poyatos et al, 2010), (Muranaka, 2010), (Ray et al, 2006) y (Munter 2001) identifican como las principales ventajas del uso de los PAOs la elevada capacidad para mineralizar los contaminantes orgánicos a CO₂, la descomposición de las sustancias en componentes menos nocivos para el medio ambiente, su potencial de ser combinado con otro tipo de procesos como los biológicos, sus pocas exigencias operacionales y la habilidad de funcionar a bajas temperaturas. Pero por otro lado, la gran desventaja de éste tipo de tratamiento se da por los elevados costos de inversión inicial, y en algunos casos por los costos operacionales.

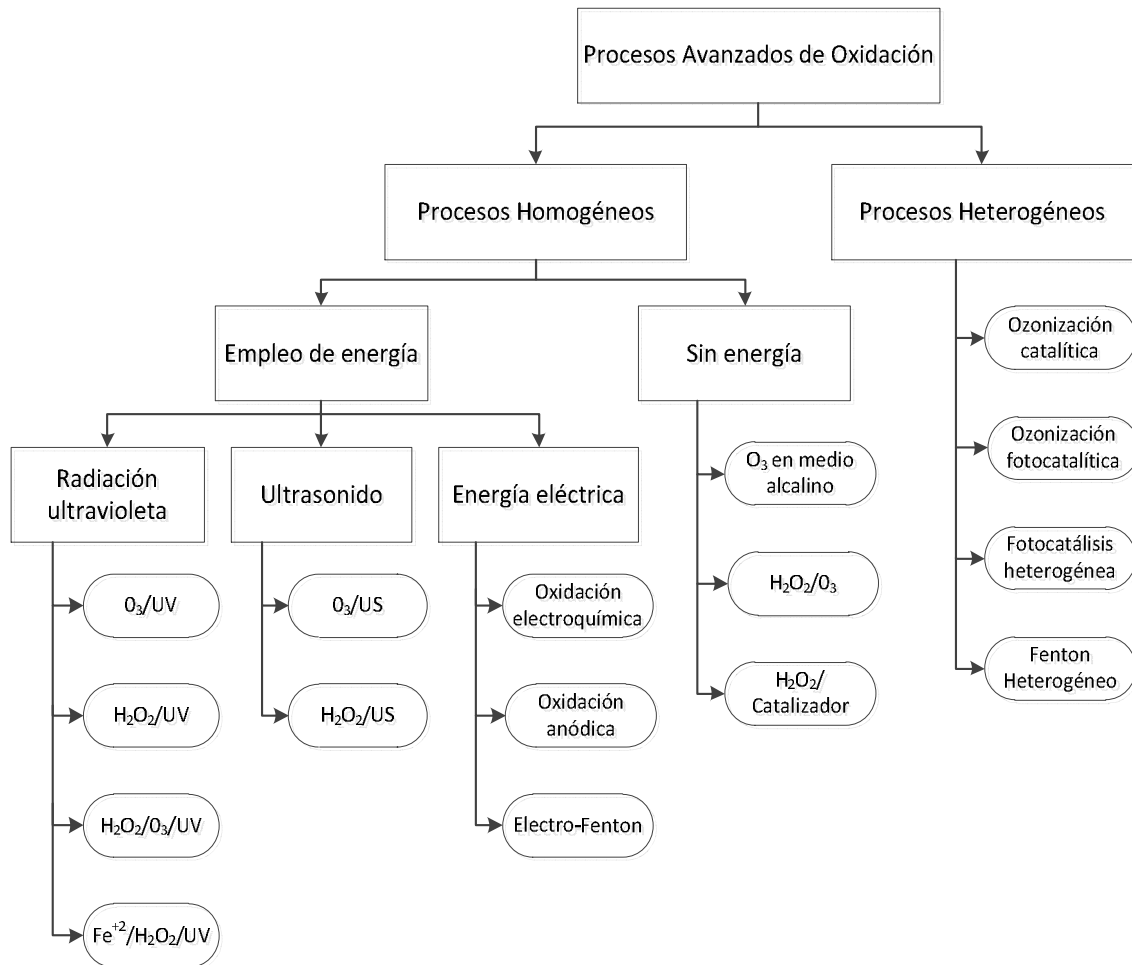


Figura 1-1. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación. (Poyatos et al, 2010)

En cualquiera que sea el caso para un PAO, el proceso oxidativo se define como la transferencia de uno o más electrones de un donante de electrones (reductor) a un aceptor de electrones (oxidante). Estas transferencias son el resultado de la transformación química de ambos, el oxidante y el reductor. Las especies generadas, conocidas como radicales, tienden a ser muy inestables, y por tanto, altamente reactivas debido a que uno de sus electrones es impar (Munter, 2001). Es así como las reacciones de oxidación que producen radicales, tienden a ser seguidas por reacciones de oxidación adicionales entre los radicales oxidantes y otros reactivos (tanto orgánicos como inorgánicos), hasta productos de oxidación termodinámicamente estables (Walling, 1975).

1.2 Proceso con reactivo Fenton

El peróxido de hidrógeno ha sido empleado en la degradación de múltiples compuestos contaminantes en razón a su capacidad como oxidante, removiendo sulfitos, nitritos, cianuros, cloruros, entre otros. También sirve como un efectivo blanqueador en ciertos procesos industriales, e incluso es fuente de oxígeno en tratamientos biológicos en los que se disocia en medio acuoso. Pese a ello, la simple oxidación con H_2O_2 resulta ineficiente en una buena proporción de los casos, ya que se requieren concentraciones muy elevadas de éste, para que las velocidades de reacción sean apropiadas para un tratamiento a escala industrial (Neyens & Baeyens, 2003).

No obstante, el peróxido de hidrógeno tiene la característica de convertirse en un potencial proveedor de radicales hidroxilo (OH^\bullet), cuando entra en contacto con algunas especies, o cuando se somete a ciertas condiciones especiales. La más antigua de dichas interacciones la descubrió Henry John Horstman Fenton en la década de 1890, al darse cuenta que una combinación de H_2O_2 y un catalizador soluble de hierro podían oxidar fácilmente varias moléculas orgánicas (Bigda, 1995). Tan solo hasta la década de 1940 este proceso tuvo acogida en el medio investigativo, momento en el cual se estableció que la razón del fenómeno que Fenton observó, era debido a la presencia de los radicales hidroxilo (Walling, 1975).

Una breve descripción del proceso de oxidación con reactivo Fenton indica que, el peróxido de hidrógeno reacciona con el hierro (II) para formar el reactivo de Fenton (un complejo inestable de óxido de hierro), que posteriormente reacciona para formar radicales hidroxilo (Wang & Xu, 2012). La reacción neta está dada por la ecuación (1-1):



Esta reacción puede ocurrir ya sea en sistemas homogéneos, con el hierro ferroso disuelto o en sistemas heterogéneos bajo la presencia de un complejo de hierro, tales como la goethita ($FeOOH$) (Neyens & Baeyens, 2003). El subproducto, los iones férricos, a su vez reaccionan con el peróxido o radicales superóxido ($\cdot O_2^-$) para regenerar el hierro ferroso como se muestra en las ecuaciones (1-2) y (1-3) a continuación:



Las tres reacciones anteriores forman el ciclo del hierro entre los estados de oxidación ferroso y férrico, por su parte el H_2O_2 se consume completamente produciendo radicales hidroxilo (OH^\bullet) en el proceso. Al igual que en otros PAO la destrucción de materia orgánica se debe principalmente a reacciones de oxidación iniciada por el radical hidroxilo (Kommineni et al, 2000).

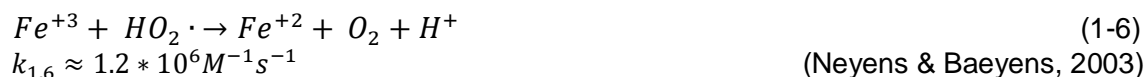
El uso del reactivo Fenton como oxidante en el tratamiento de aguas residuales se vuelve atractivo, si se considera que el hierro es una sustancia abundante y poco contaminante del medio ambiente, al igual que el peróxido de hidrógeno, facilitando la degradación de los contaminantes de casi cualquier tipo; así, el proceso Fenton se puede considerar efectivo en la generación de radicales hidroxilo, pero con la enorme necesidad de manejar elevadas cantidades de hierro, en la medida que por cada molécula de (OH^\bullet) generada, debe existir una de Fe^{+2} presente en el medio, el proceso estará definido por la conveniencia de las condiciones operacionales que permitan una buena degradación, bajo un esquema de costos igualmente factible (Munter, 2001).

1.2.1 Aspectos cinéticos

Si bien las reacciones (1-1) a (1-3) muestran el desarrollo general del ciclo del hierro, son muchas más reacciones las que ocurren en el medio, las cuales permiten la degradación de los compuestos nocivos y a la par, la regeneración del catalizador empleado. El proceso global comienza con la cadena de iniciación dada por la ecuación (1-1) de la cual se generan los radicales hidroxilo (OH^\bullet) $k_{1,1} \approx (70-76) M^{-1} s^{-1}$ (Walling, 1975) y (Neyens & Baeyens, 2003). Por otra parte, la cadena de terminación genera Fe^{+3} adicional en el proceso, el cual juega un papel importante en la oxidación (ver ecuación (1-4)).



Los nuevos iones férricos formados también van a catalizar la reacción del peróxido de hidrógeno, descomponiéndolo en agua y oxígeno, pero formando al mismo tiempo iones ferrosos y radicales, tal como se aprecia en las reacciones (1-2) y (1-3). La reacción (1-2) suele conocerse como *Fenton like*, esto ya que el Fe^{+3} propicia la generación de radicales, pero no en igual magnitud a como lo hace el Fe^{+2} , $k_{1,2} \approx (0.002-0.1) M^{-1} s^{-1}$ (Wang & Xu, 2012). Al mismo tiempo se dan un gran número de interacciones entre las sustancias presentes en el medio que propician un medio bastante complejo sobre el cual se lleva a cabo la degradación de la materia orgánica. Algunas de las reacciones más importantes se muestran a continuación (ver ecuaciones (1-5) a (1-7)):



Del anterior conocimiento sobre la cinética del medio, (Walling, 1975) simplificó la química global del proceso Fenton al tener en cuenta la disociación del agua, encontrando que (ver ecuación (1-8)):



Esta expresión sugiere la importancia de los iones H^+ para que se dé la descomposición del H_2O_2 , señalando la necesidad de un medio ácido para mejorar la subsecuente producción de los grupos hidroxilo, lo cual se ve reflejado al analizar la condición de pH en el medio y su efecto en la degradación de los compuestos nocivos. Por otra parte, a la par con la fuerte interacción descrita hasta el momento, se dan las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos, las cuales son propiciadas directamente por los radicales hidroxilo, quienes abstraen los protones de los compuestos orgánicos (RH) formando radicales orgánicos (R^{\bullet}), que al ser bastante reactivos, permiten su posterior oxidación, tal como se aprecia de la ecuación (1-9).



Si la concentración de los reactivos no es limitada, seguramente después de cierto tiempo los compuestos orgánicos se oxidaran completamente a CO_2 y agua, o en el caso de compuestos orgánicos sustitutos, se convertirán en sales inorgánicas. Sin embargo, la efectividad del proceso está supeditada a las condiciones del medio de reacción.

1.2.2 Variables del proceso

Dentro de las variables más relevantes del proceso Fenton se encuentran cuatro, sobre las cuales se centran la gran mayoría de las investigaciones asociadas; cada una afecta de forma distinta el comportamiento del sistema, más aún cuando se presenta una gran variedad en cuanto a los resultados encontrados para diferentes contaminantes objetivos. En consecuencia con ello, el conocimiento del comportamiento de estas variables se hace imperativo para obtener resultados favorables al emplear el proceso.

- Influencia del pH del medio

El pH del medio de reacción es un factor determinante en la efectividad de la degradación de los contaminantes, pues propicia el fomento de los radicales hidroxilos si se ajusta debidamente, o por el contrario puede favorecer la presencia de sustancias inhibitoras en el medio. Tal como se aprecia en la ecuación (1.8), un pH ácido es conveniente para que los radicales (OH^\bullet) se formen, éste suele situarse alrededor de 3.0, resultado que coincide en la mayoría de estudios asociados (Neyens & Baeyens, 2003); de forma general se contempla que, adicionalmente, la solubilidad de las soluciones de Fe^{+2} es adecuada a dicho pH, y que a pH por encima de 4.0 se espera la formación hidróxidos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) que reducen la capacidad de éste como catalizador. Al mismo tiempo, los iones Fe^{+3} que pueden reaccionar con el H_2O_2 se reducen en consecuencia al mismo hecho. Finalmente, a valores de pH muy bajos se notan reducciones en la formación de radicales intermedios como HO_2^\bullet y $\text{O}_2^{\bullet-}$, con la consecuente reducción en la degradación de los componentes nocivos (Lu et al, 2003).

- Influencia de la temperatura de reacción

La temperatura de reacción tiene un efecto considerable en la velocidad de la misma, la cual se hace más veloz a medida que el medio reactivo tiene una mayor temperatura, sin embargo, dicho comportamiento se da solo sobre un intervalo de temperatura dado, en razón a que temperaturas superiores a 70-80°C, la degradación del peróxido de hidrógeno se da principalmente hacia la formación de O_2 , y no hacia los radicales que oxidan los compuestos orgánicos (Martínez et al, 2011). Pese a ello, el grado de afectación de ésta variable depende del sistema que se esté tratando, pues no solo afectan las sustancias problema, sino todas las interferencias que habitan en dicho medio. En la mayoría de los casos prácticos, una degradación a temperatura ambiente es lo suficientemente buena, para obtener degradaciones eficientes de una gran diversidad de compuestos (Rodrigues et al, 2009), (Benatti et al, 2006), (Badawy & Ali, 2006).

- Influencia de la relación $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$

Esta variable es quizá una de las más relevantes en el proceso, en la medida que un valor apropiado, da la posibilidad de maximizar la degradación de los componentes orgánicos. De forma general no existe una tendencia hacia qué valor debe tener dicha relación, pues depende intrínsecamente de aspectos tales como los compuestos a degradar, los inhibidores presentes en el medio, el mismo pH de la mezcla reaccionante, entre otros (Kusic et al, 2007). Es así, que la determinación de dicha relación se debe atender de forma particular según corresponda, más aún, cuando valores extremos (muy bajos o muy altos) tienen como consecuencia la inhibición de la producción de los

radicales hidroxilo. Autores como (Ramirez et al, 2005) encuentran que valores elevados de la relación $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ producen mayores cantidades de radicales (OH^*), pero en cierto punto dicho comportamiento se vuelve adverso por reacciones de inhibición como la (1.4). Cabe resaltar que tanto $[Fe^{+2}]$, así como $[H_2O_2]$ tienen una afectación individual al proceso de oxidación, que suele evaluarse tanto en conjunto, como por separado.

- Influencia del tipo de compuesto a degradar

Tal como se espera, dependiendo del tipo de sustancias a degradar se pueden encontrar diversidad de comportamientos respecto de la oxidación de los mismos. Autores como (Walling, 1975) y (Neyens & Baeyens, 2003) recopilan un completo análisis sobre el comportamiento de una serie de compuestos orgánicos degradables con el proceso Fenton, dentro de los cuales se encuentran algunos alcoholes, éteres, compuestos carbonílicos y compuestos aromáticos. De dicho compendio se puede establecer la gran disparidad de resultados incluso entre especies similares, pues la forma en la que los radicales hidroxilos atacan a cada tipo de molécula varía de una a otra. Estudios cinéticos como los de (Ramirez et al, 2009) permiten ver de igual forma dicha interacción, pese a ello, es importante tener en cuenta que el proceso puede verse significativamente afectado cuando éste es aplicado a aguas reales, en las cuales hay un sinfín de compuestos que cambian dramáticamente la interacción de radicales hidroxilo con los contaminantes objetivo.

1.2.3 Proceso Fenton y efluentes residuales industriales

En la actualidad existen muchos estudios que demuestran, que la aplicación del proceso Fenton para el tratamiento de aguas de diversos orígenes ha sido exitosa; muchos de esos estudios han pasado de ser evaluaciones sobre un compuesto en particular, al estudio del proceso sobre una matriz compleja real, donde se presentan todas las no idealidades que se omiten en el primer caso.

(San Sebastián et al, 2003) estudió la degradación parcial de un efluente industrial proveniente de la industria farmacéutica empleando el proceso Fenton, al considerar que para poder emplear un tratamiento biológico, la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) debería estar acorde con la demanda química de oxígeno (DQO), y no varios órdenes de magnitud por debajo (relación DBO/DQO de 0.008), lo cual hace inviable el uso de cualquier tratamiento de tipo biológico². En su análisis encontró que para una corriente residual, con 362.000 mg/L de DQO, podía degradar hasta un 56.4% de dicho contenido, empleando concentraciones de 3 M para Fe^{+2} y 0.3 M para H_2O_2 , manteniendo la temperatura de reacción muy próxima a la ambiente. Concluyó que en un periodo de 90 minutos podía alcanzar una degradación significativa para el contenido de DQO inicial.

² Para algunos autores como (Chamarro et al, 2001), una relación DBO/DQO > 0.4 es apropiada para emplear procesos de biodegradación.

Por otro lado, en la investigación de (Badawy & Ali, 2006) se empleó el proceso Fenton para tratar un efluente mixto (Industrial y doméstico) con contenidos de DQO entre 1750 y 3323 mg/L, siendo dicho proceso comparado frente al proceso convencional que emplea FeCl_3 como coagulante. Dentro del análisis, se evidenció una mejora significativa en la remoción de color y de DQO con el uso del reactivo Fenton, alcanzando niveles de reducción de 100% y 90% respectivamente. Las condiciones a las que se alcanzaron dichos resultados fueron a pH 3, 400 mg/L de Fe^{+2} , 550 mg/L de H_2O_2 a temperatura ambiente durante 95 minutos. Se encontró también, que la relación DBO/DQO del efluente tratado alcanzó un valor de 0.625, el cual al ser comparado con el efluente sin tratamiento (0.313) permite indicar que existe una mejora en la biodegradabilidad del mismo, adquiriendo así una condición similar a la de un efluente residual doméstico.

(Bautista et al, 2007) evaluó la eficiencia del reactivo Fenton en la degradación de un efluente residual proveniente de la industria cosmética, sobre el cual consiguió conversiones en términos de COT de hasta 60%, al mantener las condiciones en pH 3, $T=50^\circ\text{C}$, 200 mg/L Fe^{+2} y una relación en peso $\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}_{\text{inicial}} = 2:12$. Sobre dicho efluente (2720 mg/L DQO) evaluó sistemáticamente cada una de las variables del proceso, lo cual le permitió concluir que el proceso Fenton podría aplicarse como un pre tratamiento a este tipo de efluente, con el fin de cumplir la normatividad local. Por su parte, (Lee & Shoda, 2008) emplearon el proceso Fenton para degradar la materia orgánica proveniente de los desperdicios animales que se componían principalmente de orina, materia fecal y agua de lavado. En dicho estudio se determinó que la remoción de materia orgánica, medida como DQO alcanzó niveles de 88%, empleando para ello pH 3.5-4.0, una relación $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}] = 2$ a temperatura ambiente por 30 minutos. Al mismo tiempo, los resultados permitieron concluir que el efluente tratado era apto para un posterior tratamiento biológico, así como los lodos producidos podían ser dispuestos mediante una digestión anaerobia.

También (Lucas & Peres 2009) usaron el proceso Fenton en la depuración de las aguas residuales producto de la extracción del aceite de oliva (60500 mg/L DQO). En su estudio evaluaron el comportamiento de las variables pH, concentraciones de Fe^{+2} y H_2O_2 y carga inicial de contaminante medida como DQO. Se encontró que la máxima degradación del efluente se dio a pH 3.5, 30°C , $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}] = 15$ y una relación en peso $\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}_{\text{inicial}} = 1.75$, obteniendo un 70% de remoción. Cabe notar que su análisis se extendió hasta el punto de determinar la cinética medida en términos de DQO, encontrando un pseudo primer orden, el cual permite definir de mejor manera los aspectos ligados a la ingeniería de las reacciones. Por parte de (Méndez et al, 2010), se puede apreciar el estudio del comportamiento del tratamiento con reactivo Fenton sobre lixiviados en rellenos sanitarios, en dicho estudio se ve en el reactivo Fenton una opción para tratar este tipo de matriz tan compleja. En promedio tal vertimiento alcanzó 9080 mg/L de DQO previo tratamiento, los cuales pudieron ser degradados hasta en un 77% al optimizar las condiciones de operación, las cuales fueron: 20 minutos de reacción, pH 4, 1000 mg/L Fe^{+2} , 600 mg/L H_2O_2 a temperatura ambiente. Producto de los resultados, los autores sugieren que el proceso Fenton es apropiado como un pre tratamiento, pues hace falta remover contaminantes que quedan en el medio, y lo sustentan por la gran complejidad que presenta la matriz analizada.

Una aplicación particular al tratamiento de aguas reales con reactivo Fenton, también la estudia (Ifelebuegu & Ezenwa, 2010) al emplearlo en la depuración de aguas residuales originadas en plantas de tratamiento convencionales, buscando reducir el contenido de químicos perturbadores endocrinos (EDCs por sus siglas en inglés), las cuales pese al tratamiento no son retenidas ni eliminadas y su vertimiento sobre cuerpos de agua propicia graves afectaciones al medio ambiente y a la salud humana. Dichos efluentes contenían 386.4 mg/L DQO previo tratamiento con el reactivo Fenton, al cabo del cual se obtuvo un nivel de 38.5 mg/L. también se midieron de forma individual los niveles de E2 (17 β estradiol) y EE2 (17 α etinylestradiol) sobre los cuales se buscaba la mineralización u oxidación total, pero se obtuvo una remoción del 95% y del 98% respectivamente, haciéndolo a pH 3, 25°C, 58.6 mg/L Fe⁺³ manteniendo siempre una relación molar H₂O₂:Fe⁺² = 1:10.

Finalmente, (Bianco et al, 2011) evaluó el proceso Fenton sobre un efluente residual industrial, en miras de encontrar sustituto a tratamientos biológicos que no pueden ser empelados por la elevada toxicidad del agua residual. En su investigación se encontró que la reducción más elevada se da cuando las condiciones de reacción son: pH 3, [H₂O₂]:[Fe⁺²] = 15, DQO_{inicial}:H₂O₂ = 0.58 a temperatura ambiente, consiguiendo un 80% de remoción en términos de DQO (32000 mg/L DQO_{inicial}). En conclusión, se vislumbra la capacidad del proceso para ajustarse a las necesidades particulares, depurando apropiadamente la calidad del efluente. Así mismo, (Benatti et al, 2006) evaluó el comportamiento del proceso Fenton en un efluente residuales proveniente de un laboratorio químico, sobre el cual encontró reducciones hasta del 92.3% de DQO. También halló que a pH 4, con una relación [H₂O₂]:[Fe⁺²]= 4.5:1 y temperatura ambiente podía obtener una degradación óptima de su efluente residual (898 mg/L DQO_{inicial}) el cual se caracterizaba por tener un contenido significativo de metales pesados, los cuales fueron removidos por precipitación previo al proceso oxidativo.

1.3 Proceso de adsorción

La adsorción se puede definir de múltiples maneras dependiendo del punto de vista que se esté abordando. Una definición muy general podría indicar que la adsorción es la simple retención de moléculas por parte de un medio. Sin embargo una ilustración mucho más completa, indica que el proceso consiste en la remoción de una o varias especies (líquidas o gaseosas) al entrar en contacto con otra especie sólida conocida como adsorbente. En efecto, durante la adsorción se da el enriquecimiento de material, de uno o más compuestos, en la vecindad de la interface formada (Sólido-Líquido o Sólido-Gas) (Araque, 2003).

Este proceso se da espontáneamente y en él hay transferencia de energía (calor de adsorción). La adsorción puede ocurrir en dos formas definidas, la primera cuando se da la formación de un enlace químico (*quimisorción*), y la segunda cuando se da por la presencia de fuerzas de interacción débiles, parecida a la condensación (*fisisorción*). La

adsorción química implica la modificación en la distribución de cargas electrónicas de la molécula adsorbida, produciendo que ambos tipos de molécula compartan sus electrones (semejante a un enlace covalente). Las energías de adsorción en este caso oscilan entre 50 y 200 kJ/mol, con lo cual el proceso de quimisorción se vuelve irreversible (Muranaka, 2010). Por su parte la fisorción es un proceso reversible y poco específico, generalmente rápido, pero limitado por los fenómenos de difusión. Las fuerzas de interacción que en éste proceso se generan son débiles y comprenden energías de entre 10 a 40 kJ/mol (Araque, 2003).

En la Tabla 1-2 se aprecia una comparación entre la adsorción física y química en la que se aprecia cómo se comporta cada una respecto de las condiciones más relevantes en el proceso de adsorción.

Tabla 1-2. Características principales de la fisorción y la quimisorción. (Araque, 2003)

Característica	Fisorción	Quimisorción
Interacciones	Fuerzas de atracción electrostáticas o dipolares	Reordenamiento de electrones (enlace covalente)
Adsorbente	Todos son sólidos	Algunos son sólidos
Adsorbato	Líquidos y gases	Gases reactivos
Intervalo de temperatura	Bajas temperaturas	Normalmente altas temperaturas
Calor de adsorción	Bajo (del orden los calores de condensación)	Alto (del orden de los calores de reacción)
Energía de activación	Baja, tendiente a cero	Baja
Intervalo de acción	Multicapas	Monocapas
Reversibilidad	Altamente reversible	Generalmente irreversible
Especificidad	Muy baja	Muy específico (solo algunos sitios adsorben las moléculas)

1.3.1 Características esenciales del adsorbente

El proceso de adsorción está estrechamente ligado a las propiedades y características del material adsorbente, pues son ellas las que definen en gran medida la facilidad con la que se lleva a cabo el proceso, su velocidad y su aplicabilidad a nivel industrial. Aunque son muchas las variables que definen por completo la adsorción, se podría indicar que las más relevantes son (Benavides & Posada, 2004):

- Superficie específica y porosidad del adsorbente
- Tamaño de partícula del adsorbente
- Tamaño, estructura y distribución de poros en el adsorbente
- Afinidad respecto del adsorbato

- Concentración de la fase fluida (Adsorbato)
- pH del medio
- Temperatura del medio

Teniendo en cuenta lo anterior, una de las principales características que define de forma global la capacidad de adsorber cualquier adsorbato, está dada en términos del área superficial disponible para el intercambio. Respecto de esta característica, se pueden definir dos tipos claros de sólidos que pueden ser empleados en el proceso de adsorción, los sólidos masivos (no porosos), que son materiales cuya área superficial es limitada, y por lo tanto no son muy utilizados para este fin, y los sólidos porosos, que cuentan con cavidades o túneles en su interior que aumentan considerablemente el área superficial del material (Araque, 2003).

El total del área superficial para un sólido poroso resulta ser mucho mayor respecto del área de su superficie externa dada la contribución de los poros en su interior. Mientras el valor de área específica puede estar entre 1 y 1000 m²/g, el área de la superficie externa de un material poroso puede ser de entre 0.01 y 10 m²/g. Como se mencionó, el origen de dichas diferencias se presenta por la existencia de los poros, los cuales son de múltiples formas y tamaños. A su vez, las características de éstos, permiten relacionar de mejor manera el proceso de adsorción con el tipo de material adsorbente (Carballo, 2002).

En relación a su tamaño, los poros se pueden diferenciar en:

- Ultramicroporos: diámetro de poro menor a 0.7 nm
- Microporos: diámetro menor a 2 nm
- Mesoporos: diámetro entre 2 y 50 nm
- Macroporos: diámetros mayores a 50 nm

Cada tipo de poro desempeña un papel específico en el desarrollo de la adsorción, pudiendo establecer 3 pasos generales en los que se ven envueltos (Muranaka, 2010):

- Macro transporte: movimiento del material a ser adsorbido a través de los macroporos.
- Micro transporte: movimiento del material a ser adsorbido a través de los meso y microporos.
- Adsorción: retención en el adsorbente del material, sobre los meso, pero principalmente sobre los micro y ultramicroporos.

El tamaño y distribución de los poros está estrechamente ligado con la superficie específica, definida como el área superficial total por unidad de masa de adsorbente que es accesible a las moléculas. A su vez, ésta se relaciona con las superficies interna y externa del material; la primera, es la superficie que cubren los microporos, mientras la segunda la constituyen la superficie exterior y los mesoporos, tal como se aprecia en la Figura 1-2. La principal diferencia entre éstas dos partes del material sólido, es que la

energía de adsorción en los microporos puede llegar a ser hasta el doble de la presente en la superficie externa, lo cual se da por la proximidad entre las paredes de este tipo de poros, donde las interacciones para una molécula adsorbida son dobles (Muranaka, 2010).

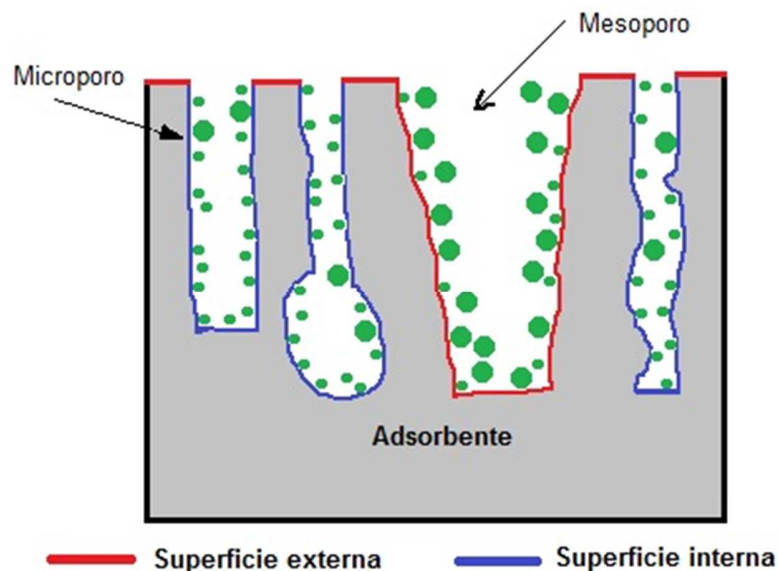


Figura 1-2. Representación esquemática de la superficie interna y externa en un adsorbente. (Muranaka, 2010).

Por otra parte, los materiales empleados como adsorbentes deben tener características adicionales que le permitan ser empleados en aplicaciones a gran escala. Quizá las más relevantes se relacionan con su capacidad de adsorción, su resistencia mecánica, costo y facilidad de regeneración (Benavides & Posada, 2004). En el caso de la capacidad de adsorción, que está definida por medio de la relación de equilibrio entre las fases, se requiere un conocimiento profundo para definir tanto el grado de adsorción, así como las condiciones de pH y temperatura que propician la mejor interacción.

1.3.2 Isotermas de adsorción

Dentro de los factores de mayor influencia durante la adsorción, la concentración de las moléculas de adsorbato en la superficie del sólido juega un papel esencial. En efecto, la cantidad de moléculas adsorbidas sobre una superficie sólida, depende de la temperatura, la presión, la extensión de la superficie y, en general, de la naturaleza del sistema. Así las cosas, el estudio de la variación de ésta concentración con respecto a las diferentes condiciones de operación es, por ende, de gran importancia (Araque, 2003). Una isoterma de adsorción relaciona la cantidad adsorbida de cierto material, respecto de la presión de equilibrio que alcanza el adsorbato a temperatura constante.

Las isothermas de adsorción se clasifican convenientemente en 6 grupos, de acuerdo al fenómeno descrito en cada uno para la fisisorción de distintos tipos de sistemas adsorbato-adsorbente. En la Figura 1-3 se aprecia cada uno de los tipos de isothermas definidas por la IUPAC.

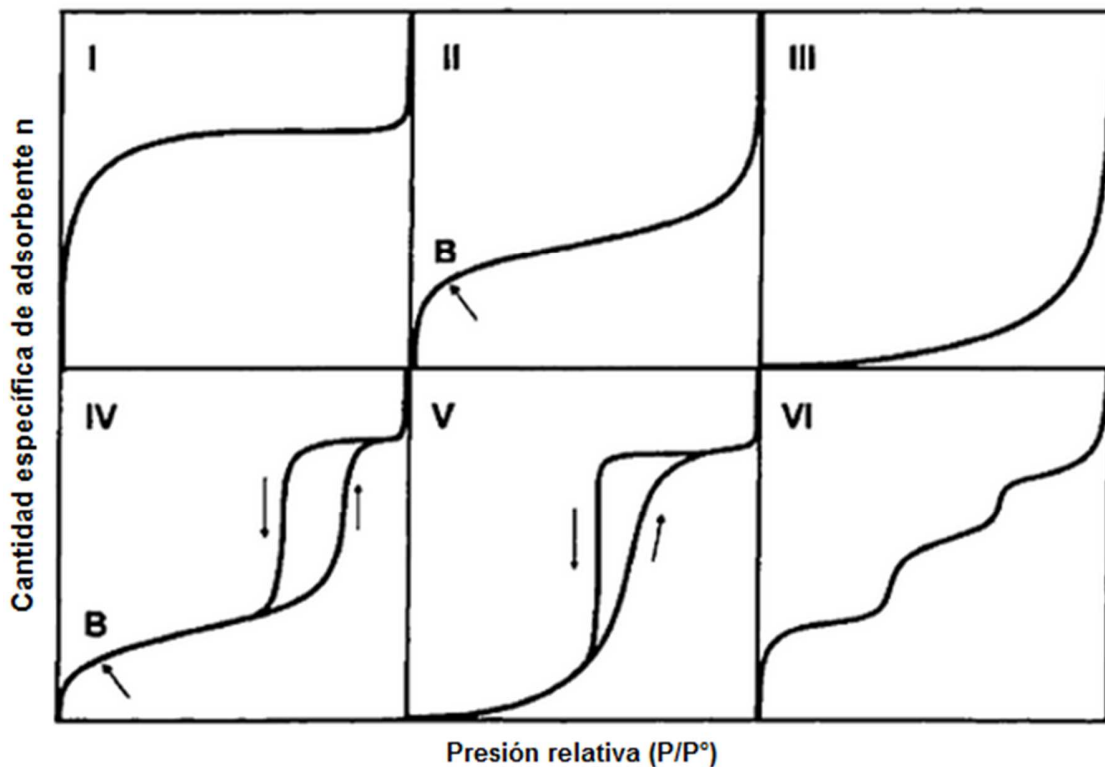


Figura 1-3. Grupos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.(Rouquerol et al, 1999)

Isotherma tipo I: Se caracteriza por presentar un incremento rápido en la cantidad de sustancia adsorbida a presiones bajas, seguida de una estabilización posterior que, para algunos sistemas, es definitiva mientras que para otros presenta un incremento final. Suele ocurrir en adsorbentes cuyo volumen microporoso es elevado, y esto a la vez, denota interacciones adsorbato-adsorbente fuertes, siendo representativo de la adsorción en monocapa. El incremento en la cantidad retenida por la superficie, cuando el gas se aproxima a la presión de saturación ($p/p^0 \rightarrow 1$), se presenta como consecuencia de la condensación capilar sobre la monocapa de los poros con diámetro mayor existentes en el sólido.

Isotherma tipo II: Al igual que la isoterma tipo I, ésta es cóncava al eje de presión relativa a presiones bajas, y convexa a presiones cercanas a las de saturación. Sin embargo, a diferencia de la primera, se presenta un incremento intermedio casi lineal. Ocurre, por lo

general, en sólidos no porosos o macroporosos, los cuales permiten que ocurra una libre adsorción monocapa-multicapa a valores elevados de p/p^0 . El comportamiento casi lineal posterior refleja la creación de una capa adsorbida cuyo espesor aumenta progresivamente con el incremento de la presión hasta alcanzar la saturación, $p/p^0 \rightarrow 1$.

Isoterma tipo III: Esta isoterma se caracteriza por la presencia de fuerzas de cohesión fuertes entre las moléculas adsorbidas (adsorbato – adsorbato) e interacciones débiles adsorbato-adsorbente (sólido-gas o sólido-líquido), factores que se observan en el comportamiento convexo a lo largo del intervalo de presiones. Se presenta comúnmente en materiales no porosos o macroporosos. La isoterma tipo III no es muy común, un ejemplo es la adsorción de agua sobre carbón activado hidrofóbico y la adsorción de tetracloruro de carbono sobre diferentes tipos de sílice a 293 K (Araque, 2003).

Isoterma tipo IV: Está asociada comúnmente con adsorbentes mesoporosos. En la región de bajas presiones presenta la misma estructura que la isoterma tipo II, pero tiende a nivelarse a presiones altas. Cuenta como característica esencial la presencia del fenómeno de histéresis, la curva inferior representa medidas obtenidas por adición progresiva de gas al adsorbente, y la rama superior al retiro de las mismas. El ciclo de histéresis es usualmente asociado con el llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar.

Isoterma tipo V: Esta isoterma presenta un comportamiento similar a la isoterma tipo III para las presiones bajas, pero tiende a nivelarse a presiones relativas altas. Al igual que en la isoterma tipo IV se observa el fenómeno de histéresis. Suele darse en sólidos microporosos en los que se da la formación de multicapas. Este tipo de isotermas es relativamente raro, un ejemplo es la adsorción de vapor de agua sobre carbón activado a 100°C.

Isoterma tipo VI: También llamada isoterma por pasos, se presenta en sistemas muy especiales y es de interés fundamentalmente teórico. Su comportamiento se asocia con una adsorción capa por capa en una superficie de elevada uniformidad. La curvatura de los pasos es dependiente del sistema y de la temperatura.

1.3.3 Modelos de correlación para la adsorción

Existen 3 modelos diferentes que ajustan el comportamiento de las isotermas de adsorción más recurrentes (tipo I y II) y son empleadas para verificar la concordancia de los datos experimentales. Estos modelos son la isoterma de Langmuir, BET y Freundlich. A continuación se exponen cada uno de los modelos, en su modo ajustado a la adsorción en fase líquida.

Isoterma de Langmuir: Es el modelo más ideal y parte de consideraciones cinéticas para su formulación. Para éste modelo, la superficie del adsorbente está representada por un grupo de "sitios" equivalentes y dependientes, destinados a la adsorción localizada, es decir, a la adsorción de una única molécula por cada sitio (adsorción monocapa). En el equilibrio, la cantidad de moléculas adsorbidas es igual a la cantidad de moléculas desorbidas, o lo que es igual, las velocidades de adsorción y desorción son idénticas. Para la isoterma de Langmuir se supone que solo hay adsorción monocapa, los sitios de la superficie son semejantes (energéticamente), no existe interacción entre las partículas adsorbidas y éstas no se desplazan sobre la superficie. La ecuación (1-10) indica la representación matemática de la isoterma, donde θ_a es la fracción de sitios cubiertos, b_a es el coeficiente de adsorción de a y C_a la concentración de a en el sistema.

$$\theta_a = \frac{C}{X_m} = \frac{b_a C_a}{(1+b_a C_a)} \quad (1-10)$$

La isoterma de Langmuir también se puede expresar de forma lineal, con lo cual es posible determinar los parámetros b_a y X_m a partir de la correlación lineal entre $C/(X/M)$ y C tal como se aprecia de la expresión (1-11). En este caso X representa la cantidad de a adsorbido y M la cantidad de adsorbente presente en el medio (Benavides & Posada, 2004).

$$\frac{C}{X/M} = \frac{1}{X_m b_a} + \frac{1}{X_m} C \quad (1-11)$$

Isoterma de Freundlich: Este modelo es con frecuencia empleado para correlacionar el comportamiento de adsorbatos con superficies heterogéneas (Sitios de adsorción energéticamente diferentes). Se basa en la suposición de una disminución logarítmica del calor de adsorción respecto del aumento en el grado de cubrimiento. La ecuación (1-12) presenta el modelo de Freundlich, donde k y n son constantes particulares para cada tipo de molécula. Ésta isoterma, a diferencia de la isoterma Langmuir, presenta dos parámetros, lo que permite que para algunos casos se presenten mejores ajustes con los datos experimentales. En general, los carbones activados dan isotermas que obedecen la ecuación de Freundlich en el rango de presiones medias, pero el ajuste es usualmente pobre a presiones altas y bajas temperaturas (Araque 2003).

$$\theta_a = kC^{1/n} ; n > 1 \quad (1-12)$$

Isoterma BET: Parte del modelo de la isoterma de Langmuir pero ampliado sobre adsorción multicapa, en efecto la deducción BET involucra una extensión de la teoría cinética Langmuir de una adsorción monomolecular, a la formación de un número infinito

de capas adsorbidas. La deducción hecha por Branauer, Emmett y Teller en 1938 se origina a partir de tres supuestos principales; todos los sitios de adsorción de la superficie son iguales, la capacidad de adsorción de un sitio no depende del grado de ocupación de los sitios vecinos y sobre cada sitio pueden adsorberse varias capas moleculares manteniendo el calor de adsorción igual para todas, excepto para la primera. La ecuación (1-13) ilustra el modelo matemático de la isoterma BET, que se expresa en términos de la concentración en equilibrio así como de la concentración inicial, la constante J que depende del calor de adsorción y la cantidad de moléculas adsorbidas X_m (Araque, 2003).

$$\frac{C}{\frac{X}{M}(C_0 - C)} = \frac{1}{X_m J} + \frac{J-1}{X_m J} \frac{C}{C_0} \quad (1-13)$$

Encontrando los valores de J de forma apropiada, la isoterma BET puede llegar a representar bien las isotermas II a V de la clasificación IUPAC. No obstante, la forma matemática de la ecuación (1-13) da una curva que tiene la forma general de la isoterma tipo II ($J > 2$), cuya correspondencia se confirma en la determinación del volumen de la monocapa (V_m) para la fase gaseosa, ya que los valores calculados coinciden extraordinariamente bien con los reales para este caso (Carballo, 2002).

1.3.4 Adsorción con carbón activado

El término carbón activado CA es empleado genéricamente para describir una familia de adsorbentes carbonáceos altamente cristalinos y con una estructura interna extensivamente desarrollada a partir de poros. Existe una amplia variedad de materiales de carbón activado que muestran diferentes características, que dependen del material de partida y la técnica de activación usada en su producción (Tchobanoglous et al, 2004). Su gran capacidad para retener diversidad de compuestos lo hace útil en igual cantidad de aplicaciones, como en el campo médico para tratar intoxicaciones, en la purificación de gases, como decolorante de soluciones, en la extracción de metales, captura de compuestos orgánicos volátiles en pinturas, para purificar agua y en el tratamiento de aguas residuales en general (Muranaka, 2010).

Respecto de su uso en el tratamiento de aguas residuales, la principal funcionalidad que se deriva de los CA es la capacidad de mejorar la biodegradabilidad de los efluentes, reduciendo el contenido de compuestos recalcitrantes que no pueden ser degradados por los tratamientos biológicos. Dicha capacidad de retención se debe en buena medida a la elevada área superficial que se consigue con estos materiales, alcanzando entre 500 y 1500 m²/g. Además, su superficie presenta una significativa variedad de grupos funcionales y su estructura a base de carbono de grafito, le permite mantener vértices iguales con bordes capaces de acomodar elementos como el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno (Muranaka, 2010). Los carbones activados presentan además, superficies heterogéneas que se originan en dos fuentes, por la geometría del material, en razón al tamaño y forma de los poros y hendiduras, y por la química funcional del material,

relacionada con la ubicación de grupos oxígeno en las extremidades de la estructura del grafito (Rouquerol et al, 1999).

Así las cosas, la eficiencia de adsorción en los CA se define con base en las condiciones propias del material, pero también respecto de las características del medio y de la afinidad entre CA y adsorbato. Las siguientes son algunas de las condiciones más relevantes en el proceso de adsorción con CA (Tchobanoglous et al, 2004):

- El tipo de compuesto a remover. Moléculas de alto peso molecular y baja solubilidad son fácilmente adsorbidas.
- Concentración del compuesto a remover. Elevadas concentraciones implican el consumo de mayor cantidad de CA.
- Presencia de otros compuestos que puedan competir con los sitios de adsorción en el carbón.
- El pH de la solución. Por ejemplo compuestos ácidos son más fácilmente retenidos a valores de pH bajos
- Temperatura del medio. Afecta directamente la adsorción en razón a la energía suministrada para romper la fisisorción que se da.

En razón a estas características, es posible identificar de antemano algunos compuestos que son susceptibles de ser adsorbidos por CA, así como otros que difícilmente podrían ser retenidos por este tipo de material. En la Tabla 1-3 se presenta un resumen de algunos de los contaminantes comúnmente adsorbidos por CA cuando están en solución acuosa.

Tabla 1-3. Contaminantes en agua que son adsorbidos efectivamente por carbones activados.

Algunos contaminantes adsorbidos por Carbón activado			
Pesticidas	Halogenados	Aromáticos	Otros
2,4-D	Cloro	Fenol	Hexano
DDT	Diclorobencenos	Naftaleno	Metil Naftaleno
Linuron	Diclorocresol	Hidroquinona	Xilenos
Alacloro	Dicloroetileno	Benceno	MEK
Desetilatraccina	Dicloro Fenol	Tolueno	Atraccina
Malation	Cloro tolueno	Cresol	Etileno
Aldrín	Dióxido de cloro	Antraceno	Tetracloruro de carbono
Diuron	Cloro fenol	Fenilalanina	Acetato de vinilo
Carbofurano	Bromo	Nitrofenol	Dietil ftalato

La adsorción con CA, de lejos se ha

La adsorción con CA, de lejos se ha convertido en una opción viable para la remoción de metales pesados, siendo preferida antes que otros procesos fisicoquímicos, dada su simplicidad, su bajo costo, su facilidad para ser escalado, e incluso su capacidad para

remover eficientemente metales a bajas concentraciones (del orden de las ppm) (Amuda et al, 2007). Adicionalmente, su uso se ha diversificado en el tratamiento de aguas en razón a su estabilidad química y su durabilidad. La adsorción de metales pesados en CA se basa en gran medida en la acidez de su superficie y la funcionalidad especial de la misma, en la que los mecanismos de remoción incluyen intercambio de iones, interacción basal entre cationes y coordinación hacia los grupos funcionales del carbón activado (Ahmad et al, 2010).

Al mismo tiempo, éstos adsorbentes han sido empleados en la remoción de un amplio espectro de compuestos orgánicos en agua, los cuales, en la mayoría de los casos, presentan una afinidad con este tipo de materiales, volviéndolo bastante efectivo. Pese a ello, los mecanismos específicos por los cuales estos compuestos orgánicos se adsorben sobre los CA siguen siendo parcialmente desconocidos, ya que la adsorción en fase líquida difiere y es más compleja que la bien conocida adsorción en fase gaseosa. En ese sentido, son 3 las principales diferencias entre ambos procesos de adsorción (Moreno-castilla, 2004):

- El proceso de adsorción sobre soluciones implica el remplazo de una molécula A por otra B, lo cual se puede ver como un proceso de intercambio. A su vez, la adsorción toma lugar no solo por la atracción de las moléculas con el adsorbato, sino por el rechazo de la solución hacia ellas mismas (como por ejemplo las moléculas no polares en solventes polares).
- Las isotermas de adsorción en soluciones presentan no idealidades tanto por las interacciones laterales entre moléculas de adsorbente, así como por la propia no idealidad de las soluciones.
- La adsorción multicapa en las soluciones es mucho menos frecuente que en la fase gaseosa, debido a la presencia de fuerzas de interacción mucho más fuertes en la fase condensada.

Autores como (Amuda et al, 2007), (Kalavathy et al, 2010),(Ahmad et al, 2010) y (Tsibranska & Hristova, 2010) han evaluado la remoción de metales pesados en agua, particularmente Zn, Ni, Cu y Pb, de forma tal que han identificado para diferentes tipos de carbón activado, la eficiencia de remoción de cada metal empleando soluciones de concentración conocida, así como la influencia de variables como el pH, la temperatura y la concentración inicial de cada analito en el proceso de adsorción. Sin embargo, dichos estudios se han enfocado en estudiar de forma individual el comportamiento del material en la remoción de cada metal de interés, lo cual les permite establecer las isotermas de adsorción de cada caso, pero deja un vacío en cuanto a la interacción que tienen los contaminantes en sistemas reales donde existirán más de un tipo de moléculas a ser adsorbidas.

Por otra parte, un esfuerzo por mejorar la predicción de la adsorción sobre CA en sistemas multicomponente la realizaron (Machida et al, 2005) quienes estudiaron el comportamiento del sistema binario Cu^{+2} y Pb^{+2} , mediante la generación de un modelo de adsorción con base en la isoterma de Langmuir, en la cual las suposiciones esenciales eran la dependencia similar del pH para ambos metales, la adsorción en monocapas de cada metal y la relación directa entre la velocidad de adsorción, con la unión del Cu^{+2} y

Pb⁺² en los sitios activos. Para ajustar el modelo emplearon información de la adsorción de cada componente individual, y ésta se contrastó ante los ensayos realizados en el sistema binario.

Al mismo tiempo, algunos autores (Kadirvelu et al, 2001), (Amuda et al, 2007), (Mohan et al, 2008) han estudiado el efecto combinado de la presencia de múltiples metales pesados en efluentes residuales reales, ante la presencia de diferentes carbones activados. En dichos casos se ha medido principalmente, la eficiencia de remoción de los contaminantes ante el cambio de variables de operación como el pH, el tamaño de partícula del CA y la temperatura del sistema. En este tipo de estudios se resalta la capacidad de generar información acorde con los efectos sobre la adsorción en sistemas reales, en los que existen múltiples tipos y concentraciones de moléculas potencialmente adsorbibles sobre el carbón activado. Con lo cual es posible definir efectivamente las condiciones de tratamiento para la remoción de todos los contaminantes.

1.4 Sistemas combinados entre adsorción y oxidación avanzada

En concordancia con lo expuesto por (Georgi & Kopinke, 2005) se pueden presentar tres escenarios para combinar los procesos de adsorción y oxidación catalítica: (I) Un ciclo de dos etapas conformadas por una adsorción inicial y una posterior regeneración del material adsorbente (con la consecuente reacción de oxidación); (II) Un proceso simultáneo de adsorción y reacción; (III) una operación semi-continua en la que se lleva a cabo la reacción de oxidación a las condiciones óptimas de la misma y se complementa con la posterior adsorción de contaminantes en miras de poder regenerar en ciclos el material adsorbente. El proceso simultáneo ofrece la oportunidad de reducir los tiempos de residencia dentro del reactor, mientras que la operación por ciclos permite ajustar las condiciones de operación de una forma mucho más controlada, con lo cual se debe evaluar la conveniencia de cada uno al momento de decidir el esquema operacional que mejor se ajusta al tratamiento particular.

En ese sentido, varios enfoques se le han dado al uso combinado de estas dos técnicas de remoción de contaminantes. De forma general autores como (Kochany & Lugowski, 1998) al evaluar por separado ambos tipos de tratamiento, encontraron que pese a la efectividad individual que se podía encontrar para un efluente dado, la sinergia que produciría el uso complementario de los dos procesos sería de mayor efectividad en la remoción de los contaminantes. Dicho efecto ha sido corroborado en investigaciones como la de (Ince & Apikyan, 2000) en la que se empleó de forma paralela la oxidación con luz ultravioleta y peróxido de hidrógeno junto con la adsorción sobre carbón activado. En dicho caso se estudió el escenario en el que los procesos son simultáneos buscando reducir la saturación del carbón activado mediante la remoción de los contaminantes por su oxidación, encontrando que no solo la remoción de fenol (contaminante objetivo), sino la capacidad adsorptiva del CA se mantuvo acorde a los requerimientos, debido a la interacción entre los dos fenómenos.

También autores como (Toledo et al, 2003) al emplear el reactivo Fenton para regenerar carbón activado saturado con compuestos organoclorados, encontraron que la combinación de los procesos permite no solo mantener una apropiada capacidad de adsorción en el CA, sino que la reducción de los contaminantes se hace más completa al destruir parte de éstos y convertirlos en CO₂ y agua. Por su parte (Muranaka 2010) en su estudio de remoción de fenol, pudo indagar con detalle sobre los efectos que tiene la combinación de estos procesos, al evaluar una secuencia adsorción- reacción en la cual inicialmente se retiene el contaminante y posterior a ello se permite su reacción heterogénea para eliminar el fenol y de paso, regenerar el carbón activado para su posterior reuso.

Experimentación sobre la etapa de oxidación con reactivo Fenton

2.1 Metodología

Con el objetivo de valorar el efecto de las variables más relevantes del proceso Fenton, tales como la temperatura de reacción, el pH y la concentración de Fe^{+2} y H_2O_2 , se siguió un esquema como el presentado en la Figura 2-1, del cual se aprecia que en primer lugar se estableció la caracterización inicial de los 2 efluentes por un periodo de 2 meses, de manera que se pudiese normalizar el comportamiento de los mismos en cuanto a concentraciones y caudales. En el anexo A se presenta la información completa relacionada con dicha caracterización, mientras que en la Tabla 2-1 se observa el comportamiento promedio de cada efluente una vez realizada dicha caracterización.

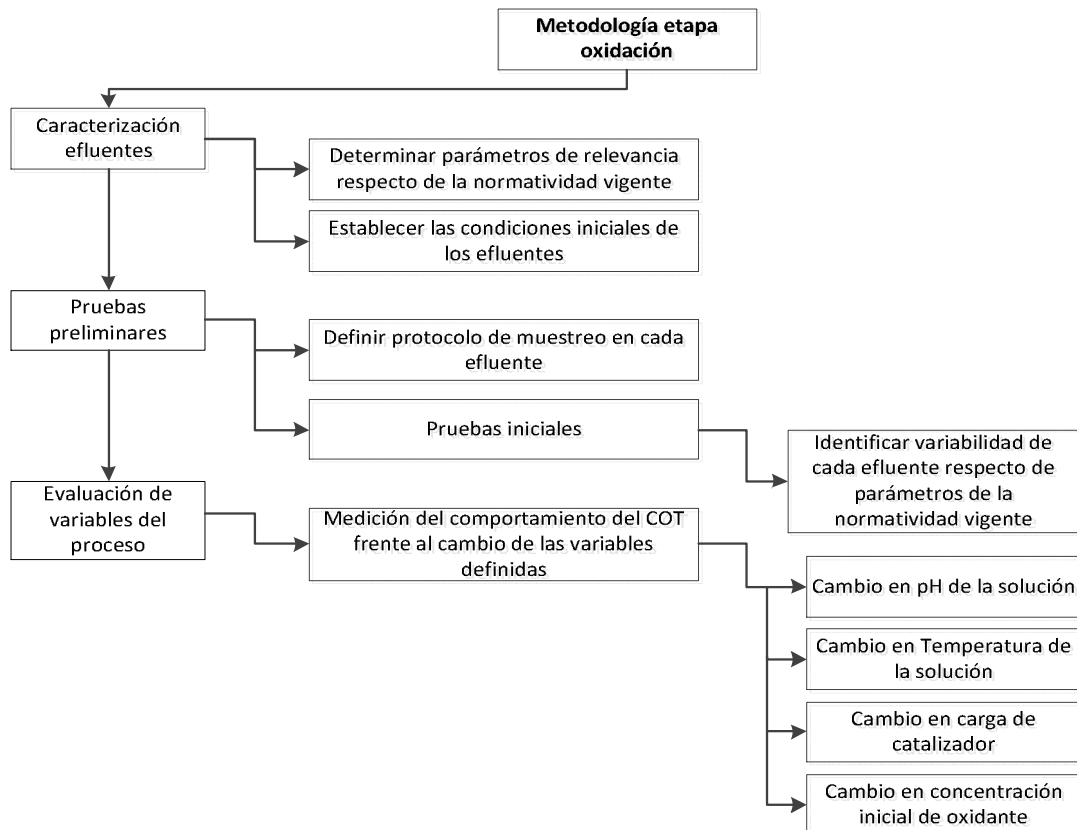


Figura 2-1. Esquema de los pasos seguidos para evaluar la etapa oxidativa del tratamiento.

Las muestras del estudio se obtuvieron del afluente de la planta de tratamiento del Laboratorio Ambiental de la Corporación Autónoma Regional de Cundinamarca, ubicado en la ciudad de Bogotá, mientras el agua residual de la mina de extracción se obtuvo de la mezcla entre un efluente resultante de la extracción de carbón, junto con residuos agroindustriales de la industria porcícola en el municipio de Lenguazaque en Cundinamarca. En cada caso, una vez colectadas las muestras, se preservaron a 4°C hasta el momento de su composición y posterior análisis. En el anexo A se encuentra una descripción completa de los sitios de muestreo, así como del procedimiento de muestreo empleado en la recolección de las muestras.

Para realizar la caracterización, adicionalmente se tuvo en cuenta la necesidad de estandarizar el procedimiento de muestreo y ajustarlo a las condiciones de vertimiento de cada efluente, pues las particularidades inherentes a la operación del laboratorio y de la mina implicaban cambios de concentración y caudal en el tiempo. De dicho análisis se determinó conveniente realizar un muestreo compuesto de 6 horas para el efluente proveniente de los desechos del laboratorio, y de 4.5 horas para el efluente de la mina de extracción, y en ambos casos se colectaron submuestras cada 30 minutos para realizar la composición de la muestra en concordancia con el caudal determinado en cada recolección.

Tabla 2-1. Caracterización hecha a los efluentes estudiados.

Parámetro medido	Unidad	Efluente laboratorio (promedio) ^a	Efluente mina (promedio) ^a
Caudal	L/min	0.52	0.81
COT	mg/L	150.5	230.8
DBO ₅	mg/L	4.3	300.1
DQO	mg/L	689.9	604.3
Aceites y grasas	mg/L	N.D.	N.D.
Sólidos sedimentables	mL/L	N.D.	4.0
Sólidos suspendidos	mg/L	189.9	305.2
pH	-	2.50	5.55
Conductividad	µS-cm	1415	418
Fenoles totales	mg/L	0.45	0.58
Oxígeno disuelto	mg/L	4.7	2.9
Temperatura	°C	18.1	17.3
Al	µg/L	1451	723.9
Cu	µg/L	395.3	865.1
Cr	µg/L	10.21	11.12
Hg	µg/L	100.3	65.42
Mn	µg/L	1132	3960
Ni	µg/L	524.8	25.34
Pb	µg/L	7.89	8.21
Zn	µg/L	2523	4310
Fe	mg/L	2.25	14.98

^apromedio de la medición de 5 muestras compuestas diferentes.

N.D.: no detectado.

Una vez hecha la caracterización, se realizaron varias pruebas preliminares que buscaron estandarizar el procedimiento asociado a los ensayos planteados, así como otra serie de ensayos en miras de encontrar los parámetros estadísticos que hicieran a la técnica de medición de COT más confiable para el rango de concentraciones que se trabajaría. Los resultados completos de dichos ensayos se encuentran en el anexo C del documento. La parte central de la evaluación de la etapa oxidativa, consistió en la valoración individual de cada variable respecto de la remoción de contaminantes, dentro de un intervalo de interés, de manera que dicha información conformara un modelo predictivo de la remoción de contaminantes en el intervalo estudiado.

2.1.1 Materiales y métodos asociados

Los ensayos de oxidación química de las muestras se realizaron en un reactor batch de 0.5L de vidrio enchaquetado, empleando 0,25L de muestra en cada ensayo. Para controlar la temperatura se empleó un baño termostático, mientras que el reactor se mantuvo en constante agitación a 200 rpm usando barras magnéticas para tal fin. Las oxidaciones se llevaron a cabo de la siguiente forma: Una vez tomado el volumen de muestra, el pH se ajustó al valor requerido (entre 2 y 6) por la adición de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 1N) y/o hidróxido de sodio (NaOH , 1N) según se necesitase. Una vez fijado el pH del medio se procedió a ajustar la temperatura a través del baño termostático. Posterior a esto, el sulfato de hierro sólido ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de Merck) fue adicionado, y finalmente, cuando se encontraba completamente disuelto el catalizador, se añadió la solución de peróxido de hidrogeno (30% v/v de Merck). En los ensayos el tiempo cero coincide con la adición de H_2O_2 , llevándose a cabo la reacción hasta los 90 minutos. Algunos de los ensayos se realizaron por duplicado, encontrando que el error promedio en relación a lo largo de las corridas fue de 6.96 %. La Figura 2-2 presenta un esquema del montaje empleado en la evaluación de la etapa oxidativa.

Respecto de las técnicas empleadas para realizar el seguimiento de la reacción y caracterización de las muestras, se debe indicar que tal como se aprecia de la Tabla 2-2, todas ellas fueron empleadas en concordancia con las normas internacionales de referencia, de manera que esto garantizara la calidad de los resultados. En particular para la medición del carbono Orgánico Total (COT), se debe decir que se midió por oxidación catalítica seguida por espectrometría de infrarrojos para la cuantificación de CO_2 . Los valores de COT reportados son resultado del promedio de al menos dos mediciones. Para cada análisis se tomaron 10 mL de muestra del reactor en intervalos de 10 minutos, y se detuvo la reacción mediante la adición de sulfito de sodio sólido (Na_2SO_3 , Merck) en exceso, el cual consume el peróxido de hidrógeno restante instantáneamente tal como lo expone (Ramirez et al, 2005).

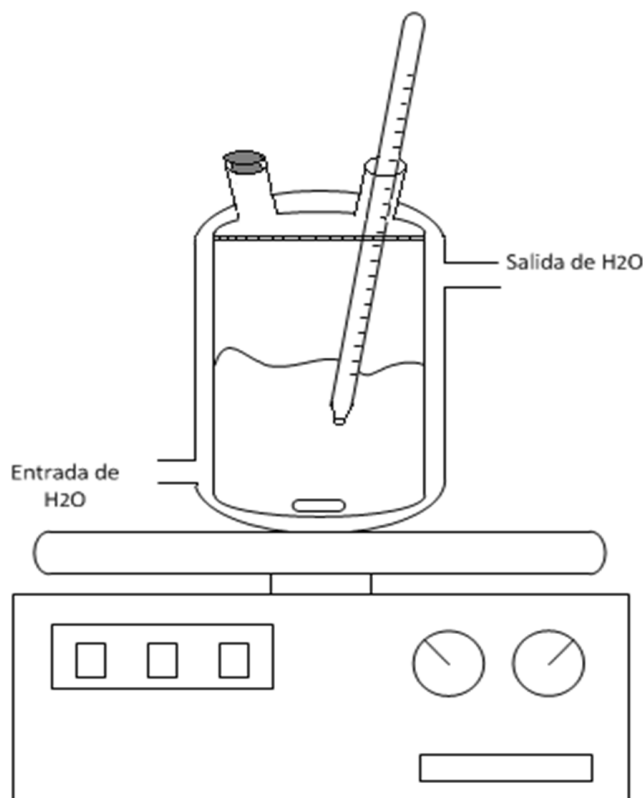


Figura 2-2. Montaje experimental de la etapa de oxidación.

Tabla 2-2. Resumen de técnicas empleadas en la evaluación de la etapa de oxidación.

Técnica	Norma de referencia*	Equipo
COT- combustión alta temperatura	ASTM D5173-97	Skalar Formacs HT
Absorción Atómica de llama	Standard Methods (3111A)	UNICAM 989
Plasma Inductivamente acoplado a masas	EPA 200.8	Varian 820-MS
DBO prueba de 5 días	Standard Methods (5210B)	-
DQO reflujo cerrado	Standard Methods (5220D)	Spectroquant TR 320
pH electrométrico	Standard Methods (4500B)	Fisher scientific 15
Conductividad- directo	Standard Methods (2510B)	-
Fenoles totales- Espectrofotométrico	Standard Methods (5530D)	UV-VIS Thermo 600
Aceites y grasas- extracción soxhlet	Standard Methods (5520D)	Buchhi
H ₂ O ₂ – Metavanadato de amonio	(Nogueira et al, 2005)	UV-VIS Thermo 600

*Los métodos Standard methods se refieren a la versión 21 de 2005.

En relación al diseño de experimentos empleado en la evaluación de ésta etapa del tratamiento, se buscó reducir el número de ensayos de manera que fuese posible recopilar suficiente información, para establecer de forma clara el comportamiento de la variable de respuesta ante los cambios en las variables de operación. Para ello se empleó un modelo de correlación multivariable de segundo orden polinomial, el cual ha sido típicamente empleado para generar superficies de respuesta, como en los trabajos de (Ramirez et al, 2005), (Benatti et al, 2006) y (Bianco et al, 2011) con el fin de maximizar la remoción de contaminantes. No obstante, en este trabajo, el modelo matemático es pieza fundamental no solo para comprender la interacción entre variables y remoción de contaminantes, sino además, para formular la evaluación económica.

Para los cálculos estadísticos, estas variables naturales X_i (pH, Temperatura, $[\text{Fe}^{+2}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$) fueron convertidas en valores codificados adimensionales x_i usando la ecuación (2-1), para permitir la comparación de factores de diferente naturaleza con diferentes unidades y para reducir el error en el ajuste del modelo.

$$x_i = \frac{X_i - \frac{\text{limite superior} + \text{limite inferior}}{2}}{\frac{\text{limite superior} - \text{limite inferior}}{2}} \quad (2-1)$$

Los resultados experimentales obtenidos para la variable de respuesta y_i (remoción de COT medida como conversión, X_{TOC}), se ajustaron al modelo polinomial seleccionado, el cual tiene en cuenta tanto los efectos lineales y cuadráticos de las variables de operación, así como las interacciones entre ellas. La expresión $y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{j>1}^n \sum_{i=1}^n \beta_{ij} x_i x_j$ (2-2) esquematiza el modelo matemático que permite correlacionar el comportamiento de la reacción para los efluentes.

En este caso, x_i se refiere a las variables codificadas y los valores β_0 , β_i , β_{ii} y β_{ij} representan los parámetros en el modelo de segundo orden (β_0 término de intersección, β_i término lineal, β_{ii} efectos cuadráticos o de segundo grado, β_{ij} interacciones entre las variables).

$$y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{j>1}^n \sum_{i=1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad (2 \cdot 2)$$

La selección de dicho modelo y de paso de los ensayos a realizar, se estableció de forma tal que la experimentación no condujese a los óptimos operativos para alcanzar la máxima remoción en términos de COT, pues dicha condición difícilmente podría ser implementada sobre alguno de los efluentes. Lo anterior es previsible ya que el óptimo de remoción se intuye se debe encontrar cuando la carga de catalizador, así como la concentración inicial del peróxido de hidrógeno, son muy altas, junto con temperaturas por encima de los 40°C, lo cual conllevaría a que la implementación de ésta etapa

oxidativa, cargara con elevados costos operacionales insostenibles para los casos evaluados. Por el contrario, los ensayos propuestos permiten recopilar información del comportamiento de la remoción con el cambio individual de cada variable, y luego tal información es condesada a través del modelo matemático que involucra la interacción entre las distintas variables. Los intervalos sobre los cuales se alteraron las variables de operación, así como el tiempo de la misma, se definieron con base en los resultados encontrados anteriormente por diversos autores como (Ramirez et al, 2005), (Benatti et al, 2006) y (Bautista et al, 2007), los cuales sirvieron como punto de partida.

2.2 Resultados

Con el fin de evaluar el comportamiento de la reacción en un rango de condiciones operaciones de interés, la remoción de COT fue elegida como el parámetro objetivo ó variable de respuesta, porque aunque las aguas residuales presentan características estacionales de acuerdo con el nivel de trabajo del laboratorio y de la mina, el contenido de COT tiende a mostrar una menor variación durante largos periodos de recolección de muestras. Al mismo tiempo, el COT tiene la ventaja de incidir directamente sobre el grado de mineralización, es decir, la oxidación completa a CO_2 y H_2O que sufre la materia orgánica presente en las aguas residuales. No obstante, no es necesario para obtener una completa mineralización de los compuestos orgánicos, debido a las oxidaciones parciales a compuestos intermedios. Por otra parte la técnica de medición empleada minimiza el consumo de reactivos químicos, así como el tiempo de procesamiento, con lo cual se reduce el efecto de alteración sobre las alícuotas tomadas con el paso tiempo.

A continuación se presentan los resultados encontrados en la etapa oxidativa para cada efluente estudiado.

2.2.1 Efluente de laboratorio

En la Tabla 2-3 se aprecian los experimentos de oxidación llevados a cabo con el reactivo Fenton para el efluente residual del laboratorio. Como se observa, en 22 ensayos se alteraron las cuatro variables operacionales de manera que se cubriese un intervalo operacional considerable, y al mismo tiempo, sin extenderse a extremos que seguramente no son puntos prácticos de operación. Así, para el pH se evaluó el comportamiento entre 2 y 6, para la temperatura de reacción entre 20 y 80°C, para la carga de catalizador entre 15 y 100 mg/L y para la concentración inicial de peróxido de hidrógeno entre 20 y 70 mM. Dichos ensayos conllevaron a una remoción de COT entre 41.4% y 88.8% después de los 90 minutos de reacción evaluados, dependiendo de las condiciones establecidas en cada caso.

Tabla 2-3. Condiciones experimentales y remoción de COT (X_{TOC}) en el efluente de laboratorio alcanzadas en el proceso oxidativo.

Exp.	T (°C)	pH	H ₂ O ₂ (mM)	Fe ⁺² (mg/L)	X _{TOC} (%)
1	20	2.8	50	15	46.12
2	20	2.8	50	30	47.29
3	20	2.8	50	45	53.45
4	20	2.8	50	50	56.79
5	20	2.8	50	60	52.86
6	20	2.8	50	80	53.10
7	20	2.8	50	100	53.92
8	30	2.8	50	50	55.92
9	40	2.8	50	50	77.10
10	60	2.8	50	50	78.96
11	80	2.8	50	50	88.79
12	20	2.8	20	50	41.63
13	20	2.8	30	50	48.27
14	20	2.8	40	50	52.80
15	20	2.8	60	50	62.36
16	20	2.8	70	50	58.87
17	20	2.0	50	50	53.77
18	20	3.4	50	50	57.62
19	20	4.0	50	50	55.06
20	20	4.5	50	50	53.92
21	20	5.0	50	50	50.82
22	20	6.0	50	50	41.43

- Influencia del pH

La influencia del pH del medio reaccionante sobre la mineralización de las aguas residuales del laboratorio se estudió en primer lugar. La Figura 2-3 muestra que cuando el pH inicial aumenta en el intervalo de 2 a 2.8 la remoción X_{TOC} aumenta rápidamente, disminuyendo drásticamente cuando el pH se eleva desde 2.8 hasta 3.4, y mucho más, cuando los valores están por encima de 3.4. Este comportamiento ha sido observado anteriormente por muchos autores, (Ramirez et al. 2005), (Duesterberg et al, 2008), (Lucas & Peres, 2009), entre otros. Pero a la vez está en concordancia con las conclusiones de la literatura existente, en el sentido de aceptar que los niveles de pH ácido cerca de 3 son los óptimos para la oxidación de Fenton (Walling, 1975).

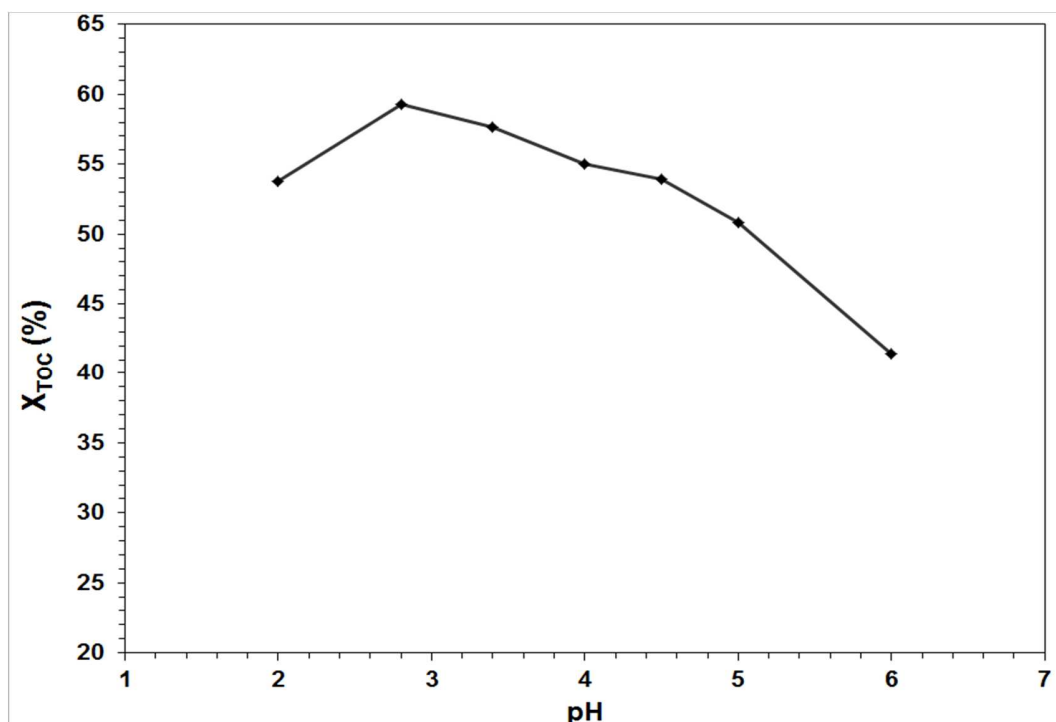


Figura 2-3. Efecto del pH en la mineralización de aguas residuales del laboratorio.
Condiciones experimentales: $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 50 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$; $T = 20^\circ\text{C}$

Por su parte, a un $\text{pH} < 3$, el proceso se vuelve menos eficaz. En efecto, en tales condiciones, la regeneración de Fe^{+2} (a través de la reacción entre Fe^{+3} y H_2O_2) se inhibe, debido a la reducción en la formación de complejos de Fe^{+3} (como productos intermedios) (Pignatello, 1992). A pH por encima de 3.4 el rendimiento disminuye significativamente, debido principalmente a la fracción de especies de hierro disueltas que también disminuye (Pera-titus et al, 2004). En realidad, a valores altos de pH el Fe^{+3} forma precipitados, por lo tanto, se está disminuyendo la concentración de Fe^{+3} disueltas. Como consecuencia de ello, la concentración de especies de Fe^{+2} también disminuye debido a que los hidróxidos de Fe^{+3} son mucho menos reactivos con el peróxido de hidrógeno que las especies disueltas de Fe^{+3} . A pesar de este comportamiento, para este efluente se encontró que a un pH de 6.0, se consigue una reducción de COT en

alrededor de 41%, lo que significa que el reactivo Fenton sigue funcionando en este tipo de aguas residuales, pese a las condiciones adversas.

- Influencia de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la mineralización de las aguas residuales del laboratorio se puede observar en la Figura 2-4, donde se determinó el X_{TOC} a cinco diferentes temperaturas. Como se aprecia, la velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura, lo cual es un resultado esperado, debido a la dependencia exponencial de las constantes cinéticas con la temperatura de reacción (ley de Arrhenius). Para las condiciones valoradas se encontró adicionalmente, que el comportamiento con el tiempo indica, que pese a la marcada diferencia que existe en los primeros 30 a 40 minutos de reacción, la remoción al cabo de los 90 minutos tiende a los mismos valores para grupos de temperaturas, indicando un efecto oculto asociado con las otras variables, que propicia una remoción mucho más lenta y casi a una misma tasa para las distintas temperaturas evaluadas. De esta manera, cabe resaltar como la remoción de COT alcanza cerca de un 77% a 40°C y alrededor de 79% p para una temperatura de 60°C. Aunque estos valores siguen siendo inferiores a los obtenidos a temperaturas más altas como 80°C, los valores de remoción de COT obtenidos a 40 °C podrían ser considerados satisfactorios, teniendo en cuenta que las temperaturas más bajas podrían reducir los costos del proceso por el menor gasto energético asociado.

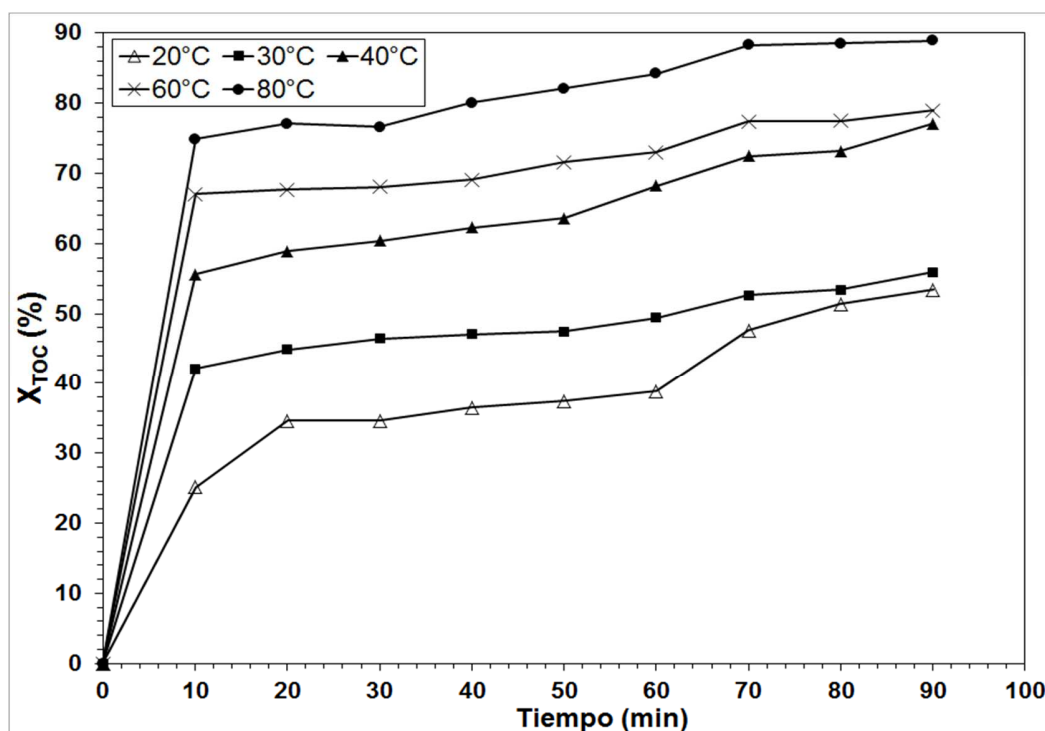


Figura 2-4. Efecto de la temperatura en la mineralización de aguas residuales del laboratorio. Condiciones experimentales: $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 50 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 2.8$

- Efecto de la concentración de Fe^{+2}

El procedimiento descrito anteriormente se aplicó también para analizar el efecto de la concentración de hierro sobre la remoción X_{TOC} (Figura 2-5). Los datos obtenidos son evidencia que la velocidad de degradación es muy sensible a la concentración de hierro, ya que actúa como un catalizador en el proceso Fenton. Un incremento en la carga Fe^{+2} implica que más radicales $\cdot\text{OH}$ están disponibles para la oxidación, pero al mismo tiempo aumenta la probabilidad de contar con reacciones colaterales indeseadas o menos efectivas. De esta manera, se encuentra que cuando el cambio de concentración de hierro esta entre 15 y 50 mg/L no solo se incrementa de manera significativa la velocidad de reacción, sino que la remoción final también se incrementa con el aumento de la carga de catalizador. No obstante, cuando se emplean cargas de Fe^{+2} más altas (por encima de 60 mg/L) los resultados muestran una disminución de X_{TOC} . En todo caso, como se aprecia de la Figura 2-6, la remoción final de COT al cabo de 90 minutos es muy similar para las concentraciones altas evaluadas, todas alrededor del 53% de remoción.

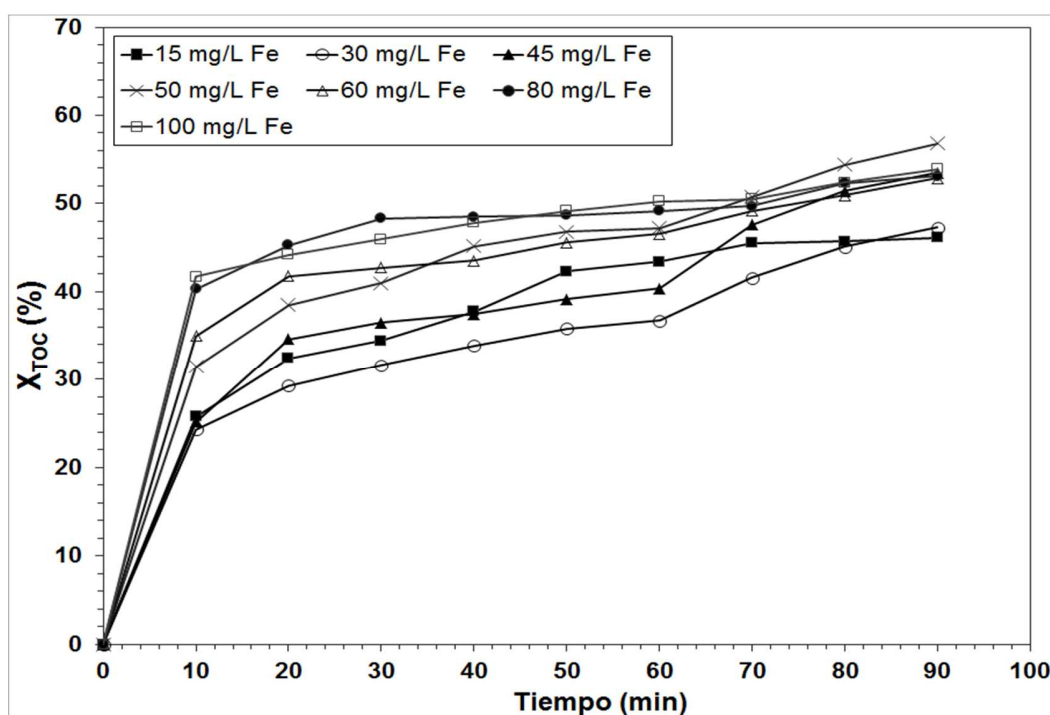


Figura 2-5. Efecto de la concentración de hierro en la mineralización de aguas residuales del laboratorio. Condiciones experimentales; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=50$ mM; $\text{pH}=2.8$; $T=20^\circ\text{C}$

Lo anterior es reflejo del hecho que cuando concentraciones más altas de Fe^{+2} se utilizan, la eficiencia de la reacción disminuye; dicho efecto se da, pues el catalizador en exceso puede conducir a una pérdida de especies $\cdot\text{OH}$ por la siguiente reacción que se da en el medio, (Walling, 1975):

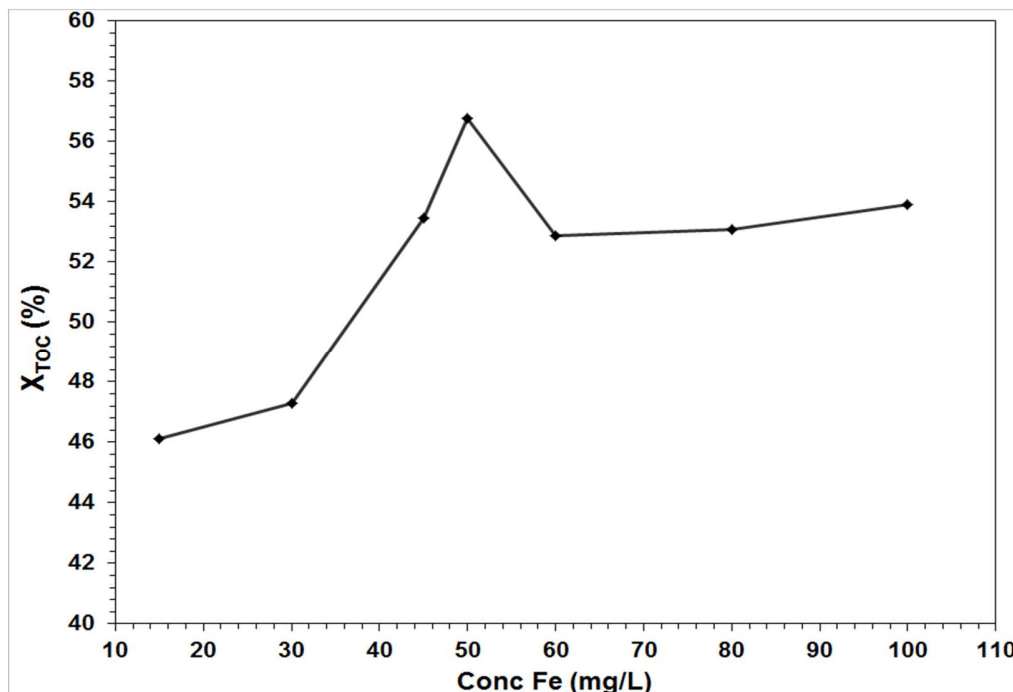


Figura 2-6. Remoción final de COT (90 minutos) para el intervalo de Fe^{+2} evaluado.

Por otra parte, como se muestra tanto en la Figura 2-4 como en la Figura 2-5, la eliminación de COT en función del tiempo se lleva a cabo en dos etapas distintas del reactivo de Fenton. Durante la primera etapa, la materia orgánica se degrada rápidamente (etapa Fenton) donde el hierro se mantiene principalmente como Fe^{2+} . La segunda etapa (etapa de Fenton-like) donde el hierro es principalmente Fe^{3+} , produce la oxidación a un ritmo más lento. Como se aprecian de las figuras, durante los primeros 30 minutos de reacción la oxidación se produce más rápidamente, para posteriormente hacerse más lenta. La razón principal de este comportamiento se debe a que iones ferrosos reaccionan rápidamente con peróxido de hidrógeno ($k_{1-1} \approx 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Neyens & Baeyens, 2003) para producir grandes cantidades de radicales hidroxilo tal como lo sugiere la expresión



En consecuencia, los radicales ($\cdot OH$) reaccionan rápidamente con la materia orgánica. Al mismo tiempo, basado en el mecanismo de reacción que se describe en las ecuaciones (1-2) y (1-3), la regeneración de Fe^{2+} es claramente más lenta que la velocidad de reacción de difusión (ecuación (1-1)) debido a su constante de velocidad más baja, ($k_{1-2} \approx$

$0.05\text{-}0.27\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Wang & Xu, 2012), ocasionando que la velocidad de oxidación en la segunda etapa sea más lenta que en la primera. Al cabo de los 90 minutos de reacción, el mejor valor alcanzado para X_{TOC} fue de 56,8%, cuando la carga de Fe^{+2} fue de 50 mg/L.

- Influencia de la concentración de H_2O_2

El efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno sobre la remoción de COT se puede observar en la Figura 2-7. Los resultados encontrados muestran que la tasa de degradación aumenta a medida que la concentración de H_2O_2 inicial se incrementa entre el intervalo de 20 a 60 mM. Sin embargo, cuando se evaluó una concentración de 70 mM de H_2O_2 la remoción final cayó en poco más de 3% respecto de la remoción encontrada a 60mM. En efecto, dicho comportamiento es previsible a medida que se aplican valores extremadamente altos de concentración de H_2O_2 , ya que la presencia en exceso de esta sustancia puede conducir a una disminución en la conversión COT por la competencia que se da en el medio por el H_2O_2 .

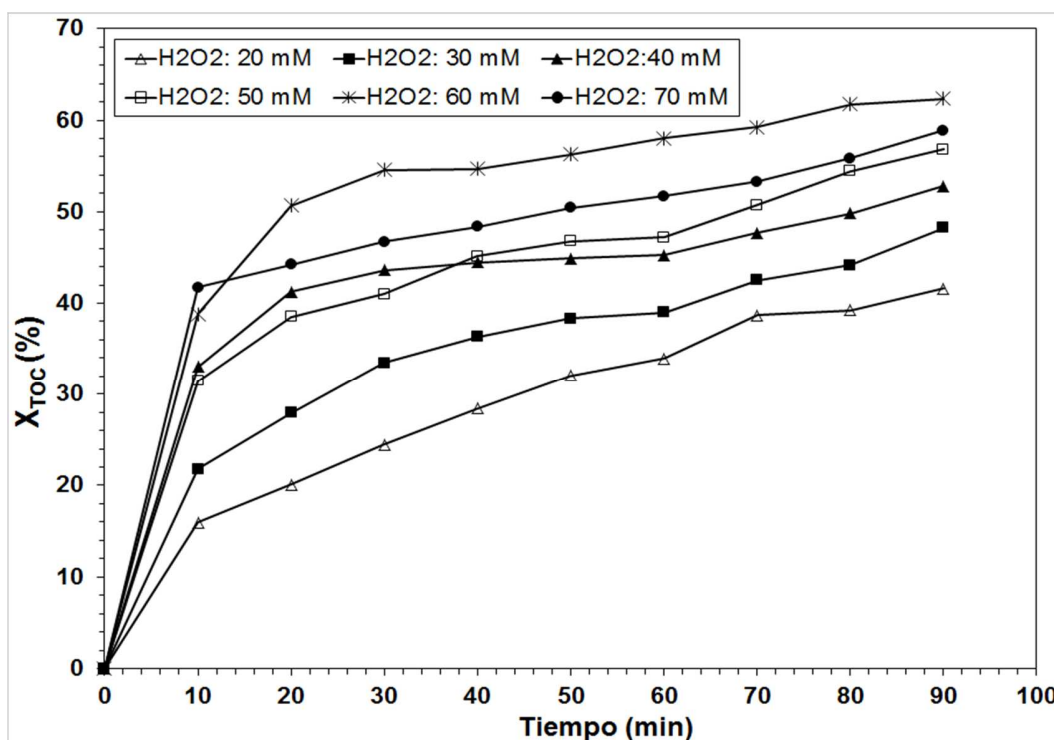


Figura 2-7. Efecto de concentración de H_2O_2 en la mineralización de aguas residuales del laboratorio. Condiciones experimentales: $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 50\text{ mg/L}$; $T = 20^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 2.8$

Por un lado se puede esperar la degradación natural del peróxido de hidrógeno a agua, al estar en un medio ácido que así lo promueve, pero al mismo tiempo van a ser más frecuentes las interacciones entre éstos y los radicales hidroxilo, según lo sugiere la ecuación (1-7). Reacción sobre la cual se conoce que tiene una elevada constante cinética. ($k_{1,7} \approx (1.2 * 10^7 \text{ a } 3.3 * 10^7) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). (Ramirez et al, 2009) y (Wang & Xu, 2012).

Al igual que lo sucedido para la carga de catalizador, el efecto de la concentración inicial del H_2O_2 se hace particular para cada sistema estudiado, pues la interacción entre variables, así como especies e interferencias en el medio, hacen del comportamiento de la remoción, un sistema único que requiere de una comprensión profunda para estimar las condiciones que hacen más favorable el tratamiento. En este efluente, el valor máximo para la degradación X_{TOC} se consiguió con una concentración de peróxido de hidrógeno de 60 mM, alcanzando un 62.4% de remoción.

- Correlación con el modelo matemático:

La información recopilada en los ensayos de oxidación (ver Tabla 2-3) se empleó adicionalmente, como fuente para modelar el comportamiento de esta etapa del proceso al correlacionarla según la expresión (2-2). Dicho desarrollo se llevó a cabo empleando el software de optimización GAMS (General algebraic modeling system) en particular su función de solver BARON para problemas de optimización mixta entera no lineal (MINLP). Resultado del ajuste de los datos de la Tabla 2-3, se encontraron los parámetros del modelo que se listan en la Tabla 2-4.

Tabla 2-4. Coeficientes calculados para el modelo por ajuste de mínimos cuadrados.

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
β_0	62.47	β_4	-21.98	β_{44}	-7.98	β_{23}	3.05
β_1	-7.74	β_{11}	-6.99	β_{12}	-0.83	β_{24}	-2.97
β_2	10.12	β_{22}	-2.27	β_{13}	-11.50	β_{34}	-17.55
β_3	3.41	β_{33}	-4.53	β_{14}	0.043	-	-

Como se aprecia, para el efluente en cuestión resulta muy relevante el efecto que por si sola tienen las variables pH y concentración inicial de peróxido de hidrógeno, pues sus coeficientes asociados (β_2 y β_4) tienen los valores más altos del conjunto, efecto que se pudo observar en los resultados previamente presentados. Sin embargo, al observar los coeficientes β_{ij} se aprecia como la influencia combinada de las variables también incide

significativamente en la remoción de COT, como en el caso de la combinación entre temperatura y pH, así como temperatura y concentración de Fe^{+2} (β_{13} y β_{34}). Es evidente entonces, que la efectividad de la oxidación no es dependiente de pocas variables, sino al contrario de la interacción que existe entre ellas, para lo cual es necesario profundizar en este aspecto, con el objetivo de adecuar el proceso a las necesidades particulares del efluente. Para ello, el modelo ajustado resulta de significativa importancia en la medida que refleje el comportamiento de la oxidación, por lo cual se verificó las predicciones del mismo ante los datos experimentales obtenidos.

Como se aprecia en la Figura 2-8, hay una buena concordancia entre datos experimentales y calculados, lo cual se corrobora al realizar la estadística del proceso de ajuste, de la cual se obtiene un coeficiente de correlación R^2 de 0.938. Lo anterior indica que cerca del 94% de los datos pueden ser debidamente representados por el modelo, y al mismo tiempo, esto refleja en buena medida como interactúan las variables de operación frente a la remoción, de manera que sea comprensible el proceso al interpretar los valores de los parámetros asociados.

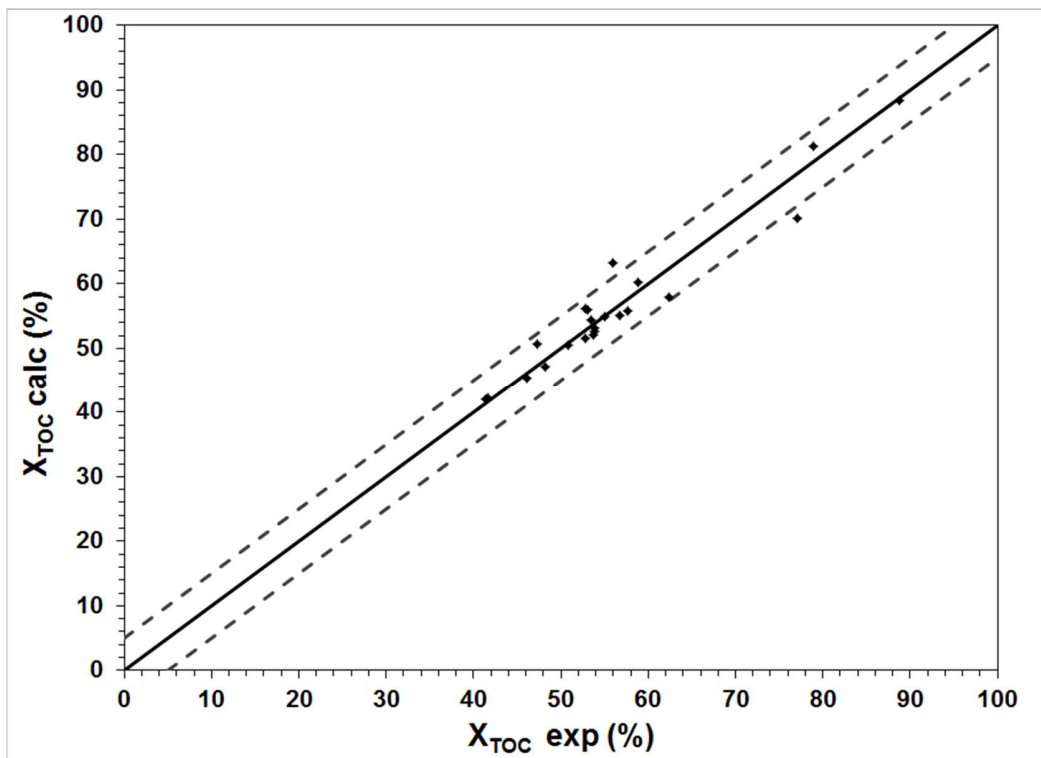


Figura 2-8. Gráfica de regresión de datos medidos contra calculados con el modelo matemático. Eje X- datos experimentales; Eje Y- valores calculados.

2.2.2 Efluente de mina

Al igual que con efluente proveniente del laboratorio, para el denominado efluente de mina se realizó un barrido para establecer el efecto de cada variable operacional sobre la remoción de COT, excepto sobre la temperatura la cual se fijó en todos los ensayos en 20°C. En la Tabla 2-5 se encuentran resumidas tanto las condiciones experimentales en las que se desarrollaron los ensayos, así como la remoción final al cabo de 100 minutos de reacción. En este caso se partió de la información encontrada para el efluente de laboratorio para establecer los intervalos de prueba. Teniendo en cuenta tal información se decidió evaluar el pH entre 2.5 y 5, la carga de catalizador entre 15 y 110 mg/L y la concentración inicial de H₂O₂ entre 20 y 70 mM. Como se aprecia, sobre los intervalos estudiados la remoción de COT alcanzada fue de entre 4.5% y 21.6% al cabo del tiempo de reacción, valores mucho menores a los encontrados para el primer efluente con lo que de antemano se aprecian las diferencias de cada uno de ellos.

Tabla 2-5. Condiciones experimentales y remoción de COT (X_{TOC}) en el efluente mina alcanzadas en el proceso oxidativo.

Exp.	T (°C)	pH	H ₂ O ₂ (mM)	Fe ⁺² (mg/L)	X _{TOC} (%)
1	20	3.0	55	15	6,54
2	20	3.0	55	30	17,73
3	20	3.0	55	50	15,30
4	20	3.0	55	70	20,57
5	20	3.0	55	90	17,41
6	20	3.0	55	110	16,16
7	20	3.0	20	70	4,51
8	20	3.0	30	70	5,36
9	20	3.0	40	70	12,60
10	20	3.0	65	70	21,59
11	20	3.0	75	70	16,72
12	20	2.5	65	70	7,31
13	20	3.5	65	70	14,33

Tabla 2-5 (Continuación). Condiciones experimentales y remoción de COT (X_{TOC}) en el efluente mina alcanzadas en el proceso oxidativo.

Exp.	T (°C)	pH	H ₂ O ₂ (mM)	Fe ⁺² (mg/L)	X _{TOC} (%)
14	20	4.0	65	70	12,26
15	20	4.5	65	70	5,19
16	20	5.0	65	70	5,37
17	20	3.0	65	60	15,87
18	20	3.0	65	120	18,54
19	20	3.0	75	120	20,57
20	20	3.0	60	50	14,43

- Influencia del pH

El efecto del pH del medio sobre la remoción de COT se estimó en primer lugar para el efluente de mina. Como se aprecia en la Figura 2-9, el comportamiento encontrado es similar al evidenciado en el primer efluente en donde la mejor remoción se sitúa sobre 3.0. Al mismo tiempo, hay una clara reducción en la remoción final cuando el pH es mayor a 3.0, cayendo incluso a valores de 5% a pH superiores a 4.5. A diferencia del efluente del laboratorio, en éste caso se evidencian interferencias particulares que afectan el rendimiento del proceso, las cuales impiden actuar de forma apropiada a los agentes oxidantes en el medio de reacción.

Una de las principales interferencias presentes en el efluente estudiado es la cantidad de sólidos suspendidos, así como los sedimentables, quienes dificultan la interacción entre materia orgánica disponible y reactivo Fenton al actuar como barreras que reducen el área de contacto, actuando principalmente como sólidos masivos. En efecto, buena parte de dichos sólidos contribuyen al total de la carga orgánica del efluente, con lo cual al ser sólidos masivos de difícil accesibilidad, se hacen casi intratables por medio de la reacción de oxidación.

Como se verá más adelante en la evaluación global del proceso, la remoción de estos sólidos previa a la oxidación incrementa la efectividad de la misma ya que deja que el medio sea mucho más homogéneo y principalmente constituido por carga orgánica disponible para reaccionar.

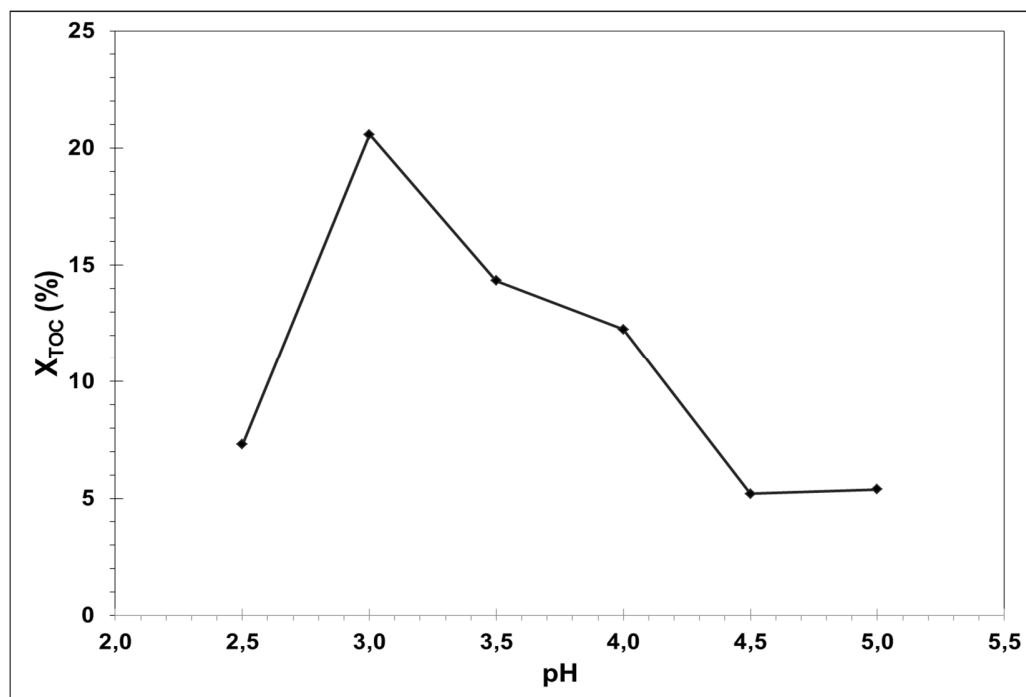


Figura 2-9. Efecto del pH en la mineralización de aguas residuales de mina. Condiciones experimentales: $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 70 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 65 \text{ mM}$; $T = 20^\circ\text{C}$

- Influencia de la concentración de Fe^{+2}

De forma semejante a lo realizado con el pH, se evaluó el efecto que tiene la carga de catalizador en el medio sobre la remoción X_{TOC} . En el caso del efluente de mina se encuentra un comportamiento distinto al del laboratorio, pues como se aprecia en la Figura 2-10, en el intervalo de tiempo evaluado no se pueden diferenciar con certeza las dos etapas más relevantes de la reacción (Fenton y Fenton-like). Por el contrario, se aprecia una tendencia creciente casi lineal de la remoción de COT con el tiempo, manteniendo una pendiente reducida, la cual no se torna asintótica en ningún instante, así como tampoco para ninguna condición estudiada.

En este caso es de esperarse que la velocidad de reacción se esté limitando por la concentración de alguno de los reactivos. Esto ya que el comportamiento evidenciado es más semejante a la etapa Fenton-like, que a la Fenton; esto sugiere que la proporción de especies $\text{Fe}^{+2}\text{-H}_2\text{O}_2$ en el medio no es suficiente, respecto de la proporción de materia orgánica presente en el medio, de forma que se propicie la etapa Fenton (oxidación rápida). En este caso, la mejor remoción encontrada fue de 20,6% cuando la concentración empelada de Fe^{+2} fue de 70 mg/L.

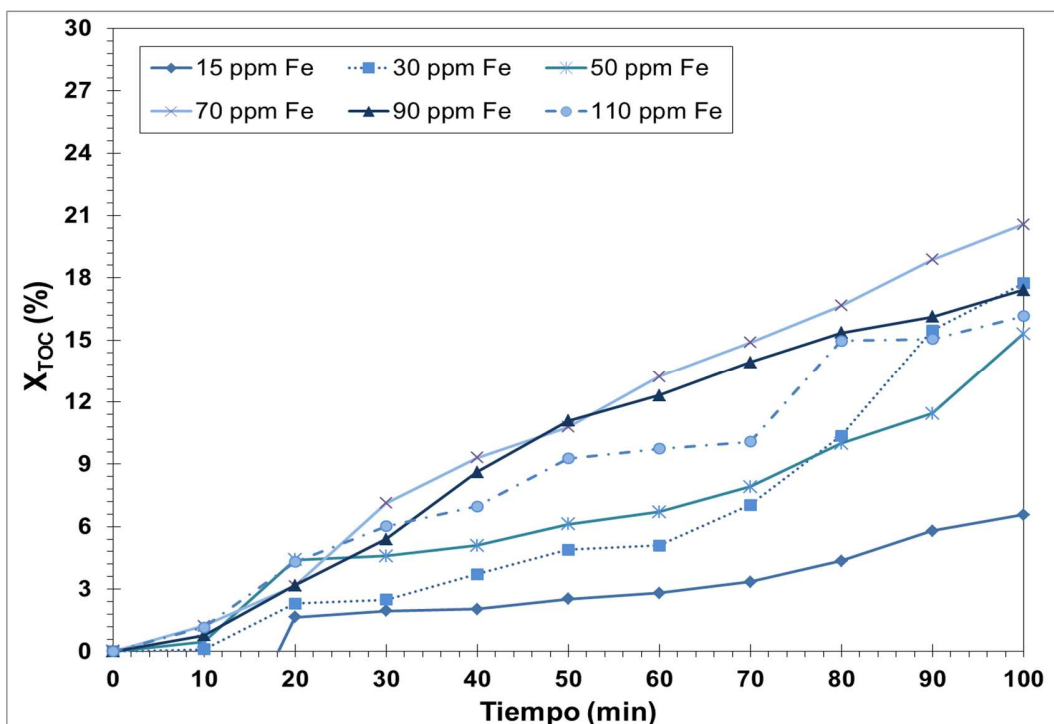


Figura 2-10. Efecto de la concentración de hierro en la mineralización de aguas residuales de mina. Condiciones experimentales; $[H_2O_2]_0=55$ mM; pH=3.0; T=20°C

Cabe resaltar que a lo largo del intervalo evaluado se mantiene el comportamiento general esperado en cuanto a la proporción de catalizador, ya que a concentraciones bajas y muy elevadas, se alcanzan remociones menores al 18% que se derivan de la escasa presencia de radicales ($\cdot OH$), así como la formación prioritaria de complejos de Fe^{+3} en el caso de las concentraciones altas.

- Influencia de la concentración de H_2O_2

Al estudiar el comportamiento de la remoción de COT ante los cambios en la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, se encontró un comportamiento semejante al encontrado en el caso de la carga de catalizador. La Figura 2-11 resume el comportamiento encontrado a lo largo del tiempo de reacción. De allí se aprecia que la tendencia presentada en la Figura 2-10 se repite con gran similitud en la Figura 2-11, manteniéndose primordialmente el comportamiento lineal de baja velocidad de reacción.

Para el intervalo estudiado, se evidencia la misma tendencia encontrada para el efluente de laboratorio, en la cual hay una reducción en X_{TOC} a partir de cierta concentración elevada (75mM) que promueve la degradación de éste reactivo a agua en vez de su consumo a radicales hidroxilo.

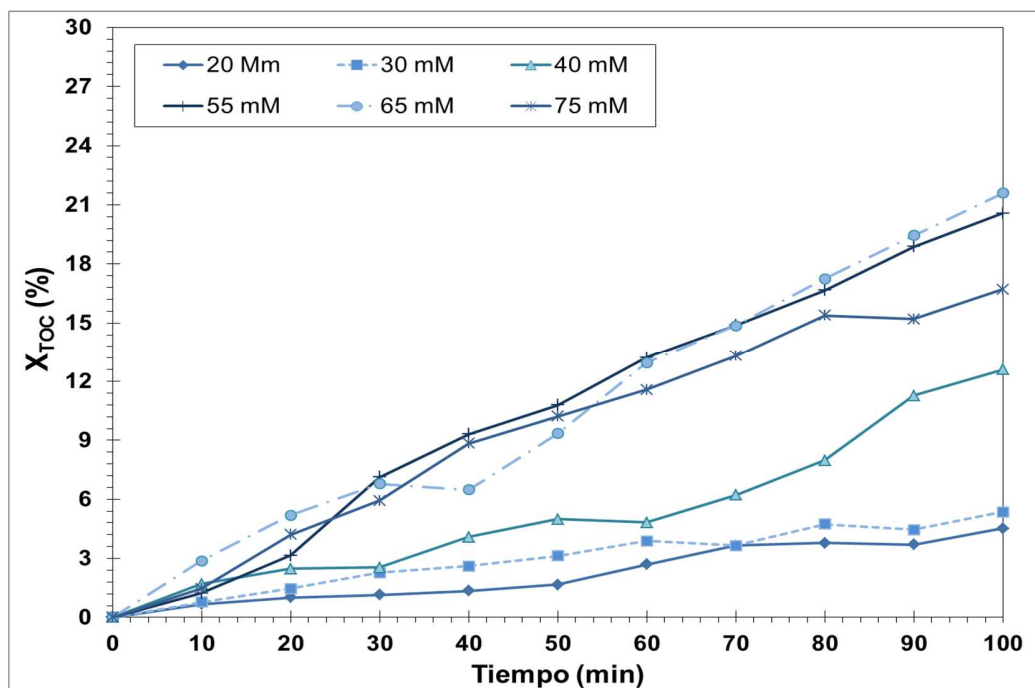


Figura 2-11. Efecto de concentración de H_2O_2 en la mineralización de aguas residuales de mina. Condiciones experimentales: $[Fe^{+2}]_0 = 70 \text{ mg/L}$; $T = 20^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 3.0$

Al mismo tiempo, la evolución con el tiempo de la remoción de COT, nuevamente refleja una velocidad de reacción lenta en la que la oxidación apenas alcanza grados de avance del orden de 20%. Es probable que para el efluente en cuestión, el consumo de peróxido de hidrógeno no se esté dando principalmente a radicales hidroxilo, sino a otros compuestos que a pesar de contribuir al proceso oxidativo, son mucho menos eficientes que los radicales ($\cdot\text{OH}$). Este comportamiento se observa en la Figura 2-12, donde es posible analizar como se ve afectado el consumo de H_2O_2 en el medio reactivo, respecto de la presencia o ausencia de sólidos, y de la concentración de Fe^{+2} . Dicha figura se obtuvo realizando seguimiento al H_2O_2 en la forma expuesta por (Nogueira et al, 2005), realizando diluciones en el caso que fuese necesario.

Como se aprecia de la Figura 2-12, la presencia de sólidos en el medio reactivo resulta ser un interferente importante ya que afecta el consumo del H_2O_2 . En el caso denominado normal (Efluente sin ninguna modificación, más la adición de Fe^{+2} y H_2O_2) lo que se observa es un consumo relativamente lento del peróxido, que indirectamente conlleva a una pobre formación de radicales ($\cdot\text{OH}$), caso muy semejante a lo que se encuentra al medir el consumo de H_2O_2 sobre el escenario 2 (Efluente filtrado, pero sin Fe^{+2}). Por otra parte, al analizar las medidas sobre los escenarios 3 (Efluente sin modificación, pero sin adición de Fe^{+2}) y 4 (Efluente filtrado, más la adición de Fe^{+2}), se encuentra que en el primer caso el consumo de peróxido es incluso mucho menor a los escenarios normal y 2, pero resulta notable la diferencia que se encuentra en el escenario 4, donde se aprecia un consumo rápido que alcanza más del 90% de avance al cabo de los 50 minutos.

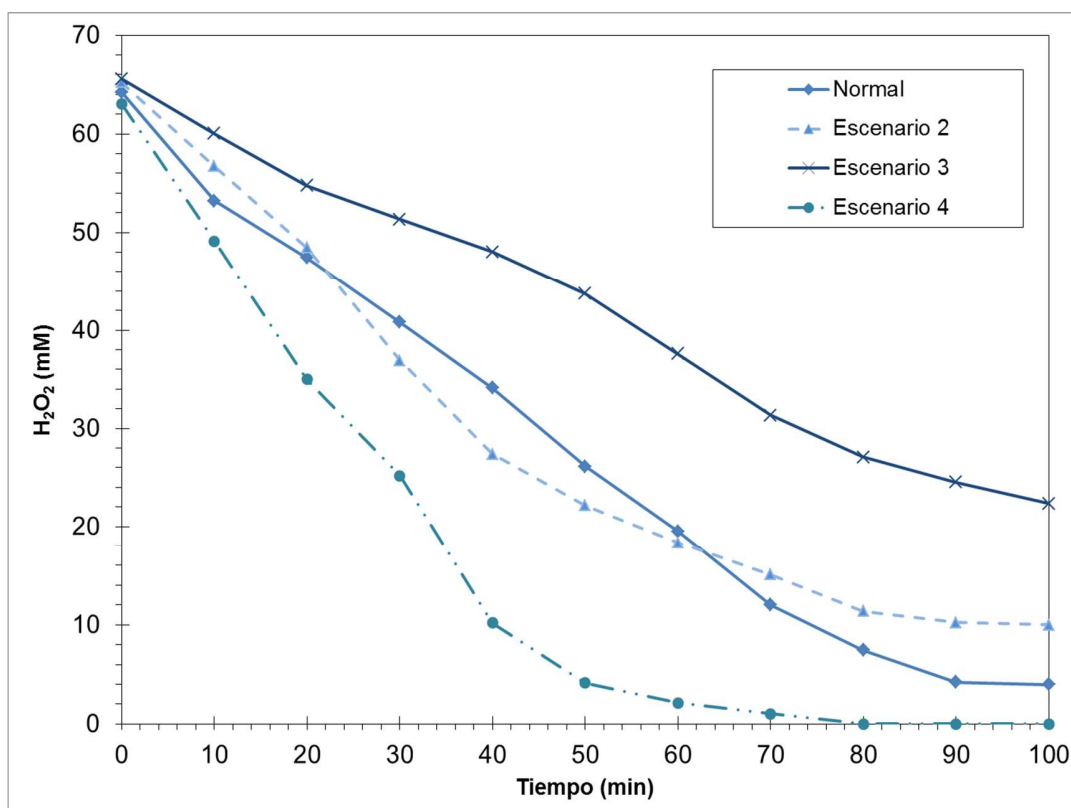


Figura 2-12. Consumo de H₂O₂ en el medio reactivo, bajo la presencia o no de diferentes sustancias. Condiciones experimentales: [H₂O₂]₀= 65 mg/L; T= 20°C pH= 3.0

*Escenario normal: efluente sin modificación más Fe⁺² y H₂O₂; Escenario 2: efluente filtrado más H₂O₂; Escenario 3: efluente sin modificar, sin adición de Fe⁺²; Escenario 4: efluente filtrado más Fe⁺².

Lo anterior refleja que el peróxido se consume en reacciones colaterales que son promovidas por los sólidos presentes en el medio, en vez de propiciar la producción de radicales hidroxilo, con la consecuente oxidación más lenta de la materia orgánica. Dicho efecto se refleja de los resultados expuestos en la Figura 2-13, donde paralelamente al consumo de H₂O₂, se midió la remoción de COT para los mismos cuatro escenarios. En este caso se aprecia como la oxidación se torna lenta para tanto para el escenario normal, así como para los escenarios 2 y 3, pero resulta mucho mejor para el escenario final. Como se observa, al retirar los sólidos del medio reactivo, se obtiene una mejora en los resultados finales, alcanzando un 46% de remoción de COT, pero adicionalmente se alcanza un comportamiento similar al visto con el efluente de laboratorio respecto del tiempo, en el cual se da una oxidación rápida al principio, que se estabiliza en los minutos finales de la reacción.

Por otra parte, se observa que incluso en ausencia de catalizador, existe una reducción en la concentración de H₂O₂ y del COT de la solución con el paso del tiempo, que incluso alcanza un 65% para el caso del peróxido y cerca de 15% para el COT. Esto lleva a

pensar que en dicho escenario la degradación es debida al proceso oxidativo directo del H_2O_2 , más que por la acción de los (OH) , En todo caso, dicha oxidación sigue siendo menos eficiente que cuando se producen estos últimos, (ver figura 2-13).

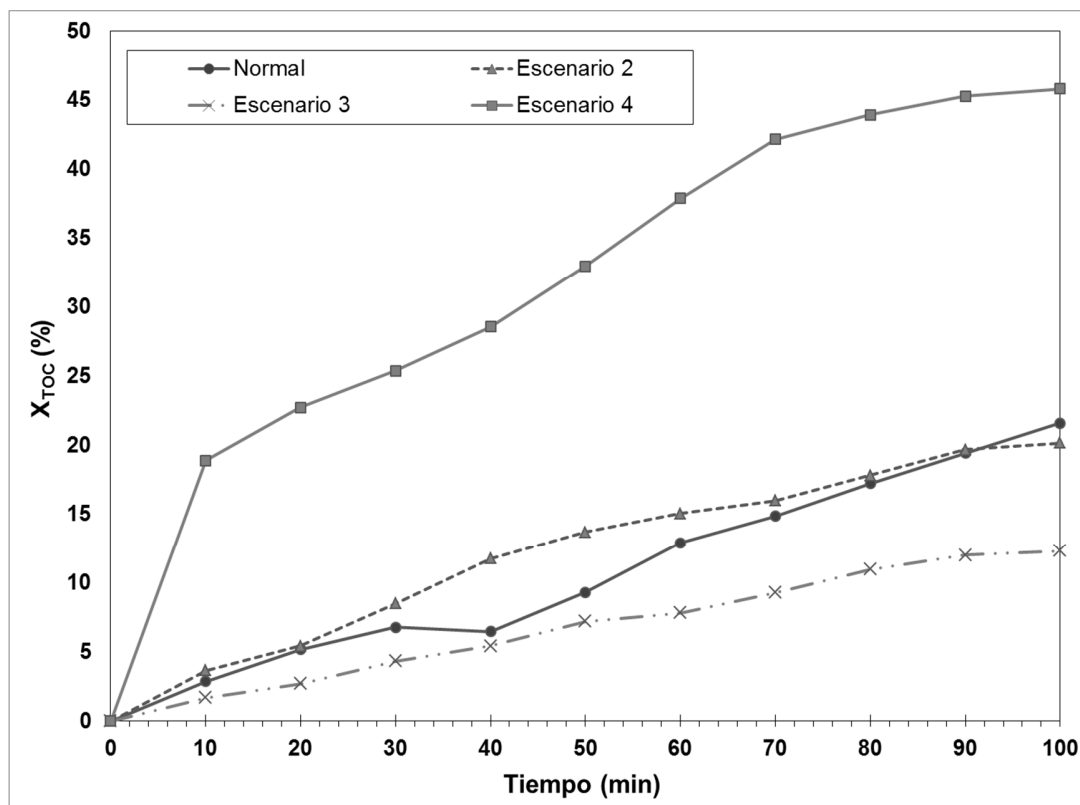


Figura 2-13. Remoción de COT para distintas condiciones iniciales del efluente.

Condiciones experimentales: $[H_2O_2]_0 = 65$ mg/L; $T = 20^\circ C$ $pH = 3.0$

*Escenario normal: efluente sin modificación más Fe^{+2} y H_2O_2 ; Escenario 2: efluente filtrado más H_2O_2 ; Escenario 3: efluente sin modificar, sin adición de Fe^{+2} ; Escenario 4: efluente filtrado más Fe^{+2} .

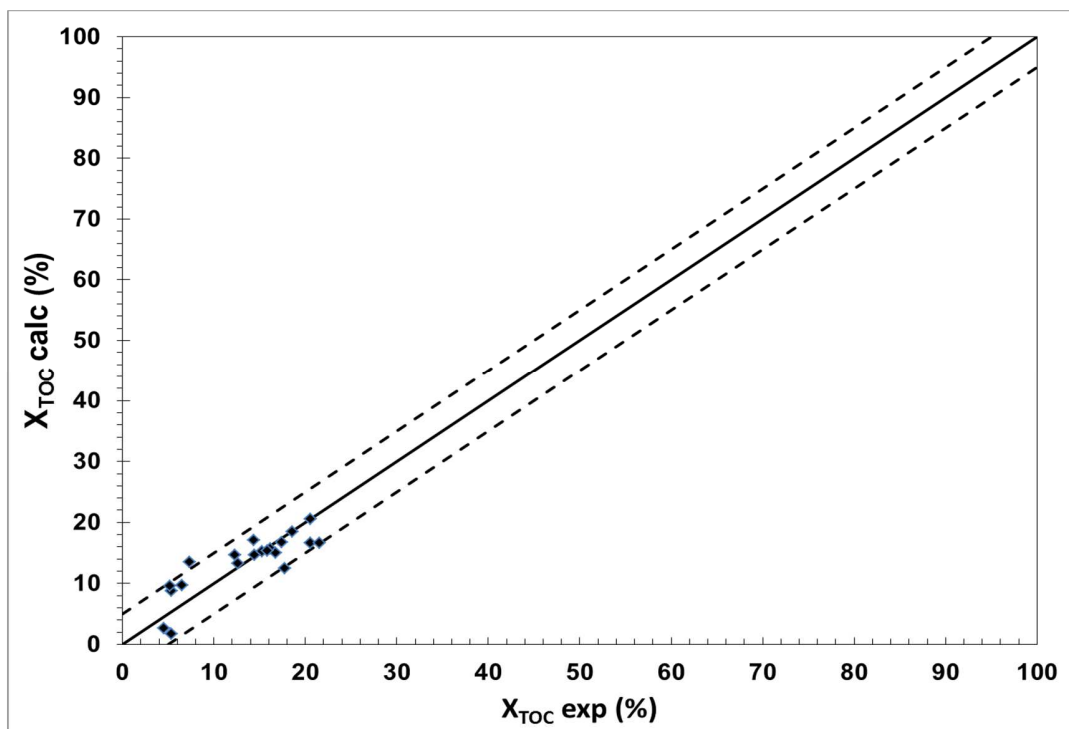
- Correlación con el modelo matemático:

La información recopilada en los ensayos de oxidación para el efluente de mina (ver Tabla 2-5) se empleó adicionalmente, como fuente para modelar el comportamiento de esta etapa del proceso al correlacionarla según la expresión (2-2). Dicho desarrollo se llevó a cabo empleando el software de optimización GAMS (General algebraic modeling system) en particular su función de solver BARON para problemas de optimización mixta entera no lineal (MINLP). Producto de dicho ajuste, se encontraron los parámetros del modelo que se listan en la Tabla 2-6.

Tabla 2-6. Coeficientes determinados para el modelo por ajuste de mínimos cuadrados.

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
β_0	15,156	β_{22}	-6,608
β_1	-0,318	β_{33}	-8,582
β_2	4,371	β_{12}	10,971
β_3	-5,636	β_{13}	0,355
β_{11}	-4,330	β_{23}	-0,422

En este caso, para el efluente de mina los coeficientes del modelo no son contundentes en indicar la relevancia de una u otra variable operacional sobre la degradación de la materia orgánica, tan solo se resalta el coeficiente β_{12} (interacción $[\text{Fe}^{+2}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$) el cual tiene el valor más elevado y por ende influencia significativamente el proceso. Dado el intervalo de valores para X_{TOC} encontrados, tal como se aprecia en la Figura 2-14, el modelo tan solo representa un 71% de los datos, lo cual se espera adicionalmente, dadas las múltiples interferencias del medio que no fueron involucradas en el modelo.

**Figura 2-14.** Gráfica de regresión de datos medidos contra calculados con el modelo matemático. Eje X- datos experimentales; Eje Y- valores calculados.

Experimentación sobre la etapa de adsorción con carbón activado

3.1 Metodología

La etapa de adsorción se valoró subdividiéndola en 3 componentes principales. La primera, correspondiente a una aproximación inicial en busca de preparar y caracterizar un carbón activado partiendo de un material vegetal seleccionado por sus características, una segunda componente en la que se estableció el comportamiento ideal del material preparado así como uno comercial, al determinar las isotermas de adsorción para los contaminantes objetivo. Por último, se evaluó el material preparado sobre cada efluente de modo que se estableciera tanto los niveles máximos de remoción, así como un perfil de tiempo para la misma, en busca de definir parámetros operacionales. La Figura 3-1 esquematiza las características más relevantes asociadas a la evaluación de la etapa de adsorción.

A diferencia de la evaluación sobre la etapa reactiva, para la adsorción no se fijó un único diseño de experimentos, ni tampoco se empleó un único montaje, ya que tanto la preparación, así como la propia adsorción difieren en cuanto a necesidades y limitaciones. En dicho sentido, en la sección de resultados se detallará la manera en que la información presentada fue recolectada. Por su parte en la Tabla 3-1 se resumen las técnicas empleadas tanto para la caracterización del material, así como para el seguimiento del proceso de adsorción.

Tabla 3-1. Resumen de técnicas empleadas en la evaluación de la etapa adsorptiva.

Técnica	Norma de referencia	Equipo
COT- combustión alta temperatura	ASTM D5173-97	Skalar Formacs HT
Absorción Atómica de llama	Standard Methods (3111A)	UNICAM 989
Plasma Inductivamente acoplado a masas	EPA 200.8	Varian 820-MS
pH electrométrico	Standard Methods (4500B)	Fisher scientific 15
Espectrofotometría	NTC 4467	Espectrofotómetro UV-VIS Thermo 600
Área BET	-	Sortómetro Quantachrome

Como se aprecia de la Figura 3-1, el desempeño de los materiales adsorbentes se midió respecto de 5 contaminantes objetivo, los cuales son de principal interés ambiental, y son los que en mayor proporción se encuentran, de forma general, en los efluentes residuales estudiados. Dichos contaminantes son la carga orgánica medida como COT, y los metales pesados, Zinc, Cobre, Manganeso y Hierro. Sobre éste último más allá de considerarlo como un contaminante, se decidió tenerlo en cuenta ya que hace parte del proceso oxidativo expuesto en el apartado anterior, y su concentración alcanza en dicho proceso niveles considerables que pueden ser removidos por la adsorción con CA.

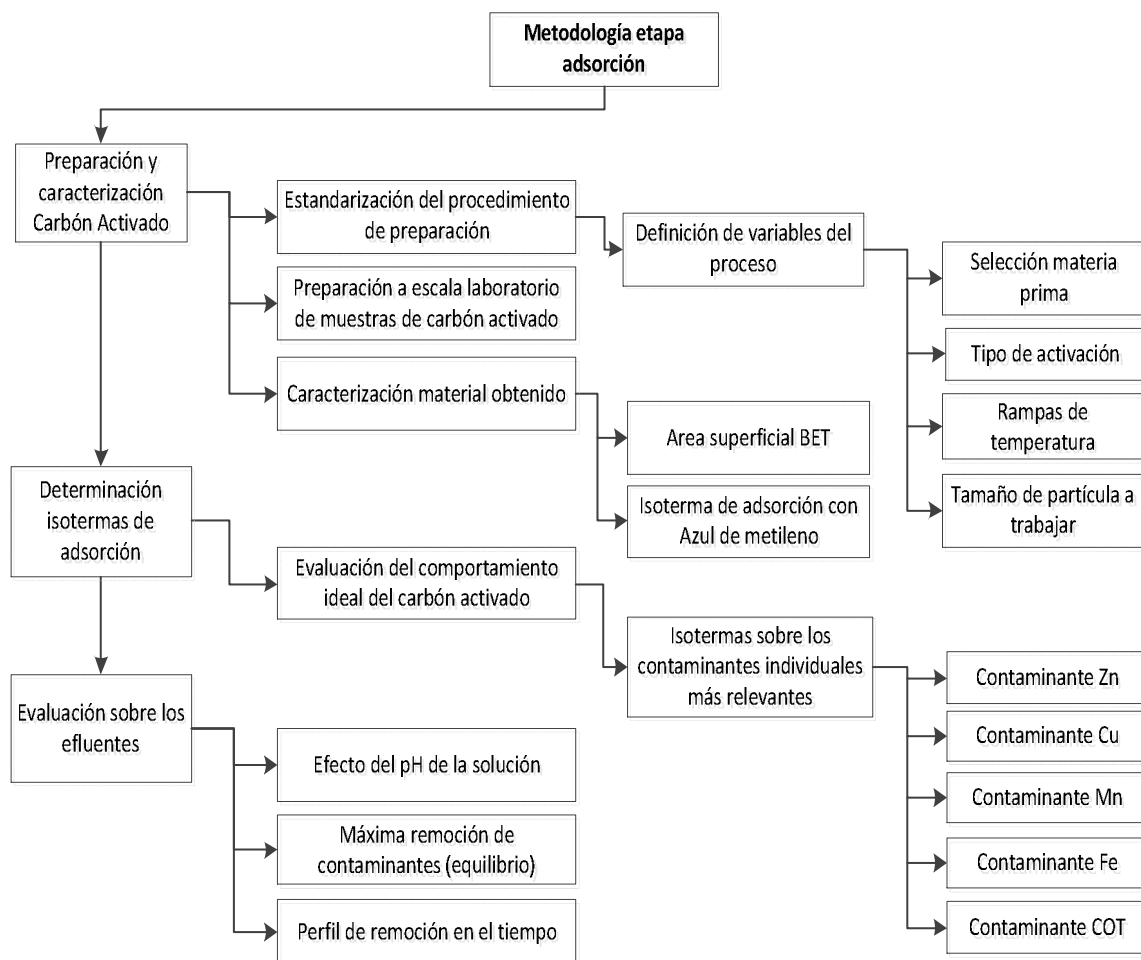


Figura 3-1. Esquema de los pasos seguidos para evaluar la etapa de adsorción.

3.2 Resultados

3.2.1 Preparación y caracterización de carbones activados

Previo a la valoración del proceso de adsorción de contaminantes, fue preciso definir con que materiales adsorbentes se llevaría a cabo dicho estudio. En ese sentido múltiples alternativas se presentan, y por tanto la delimitación de las opciones se realizó partiendo del hecho de trabajar con carbones activados, los cuales han probado de manera general, ser eficientes en la remoción de muchas de las sustancias contaminantes presentes en éste tipo de aguas residuales. Por su parte, la definición de cuales CA emplear se basó tanto en la disponibilidad de materiales, así como en el potencial de efectividad asociado para retener los contaminantes objetivos definidos.

Tomando en cuenta lo anterior, se decidió como primera medida partir de una materia prima base para la producción de un carbón activado, y a la vez, recurrir a uno disponible en el comercio para contrastar el desempeño entre ambos materiales. Respecto del primer carbón activado (CA₁) se estableció como materia prima la madera comúnmente conocida como Pino Pátula y como material comercial (CA₂), se empleó el carbón activado 2186M de Merck.

- **Carbón a partir de Pino Pátula**

Se empleó la madera de esta especie como precursor del carbón activado CA₁, ya que previamente ha sido aprovechada para éste fin, tomando en cuenta que los residuos generados durante el corte en la producción de ésta madera, pueden ser aprovechados como materia prima de procesos como la activación de carbón, en vez de ser desechadas. En efecto, se estima que tan solo el 35% del material procesado termina como producto acabado, mientras que el 65% restante se considera como residuos que comúnmente culminan como aserrín y viruta (Mejía & Rendón, 2006).

Por otra parte, las propiedades físicas y químicas de la madera en cuestión, la convierten en una alternativa atractiva para la producción de carbón activado, ya que cuenta con un elevado contenido de carbono y pocas trazas de posibles contaminantes (Ver Tabla 3-2), así como una baja densidad anhidra por el orden de 0.48 g/mL que fomenta la producción de grandes volúmenes de poros (Moreno, 2007). Además, por si sola, la madera de pino es un material con características adsorbentes afines a metales pesados, con lo cual se espera aún mejores resultados con el material activado que se obtenga a partir de éste (Rúa & Orjuela, 2007).

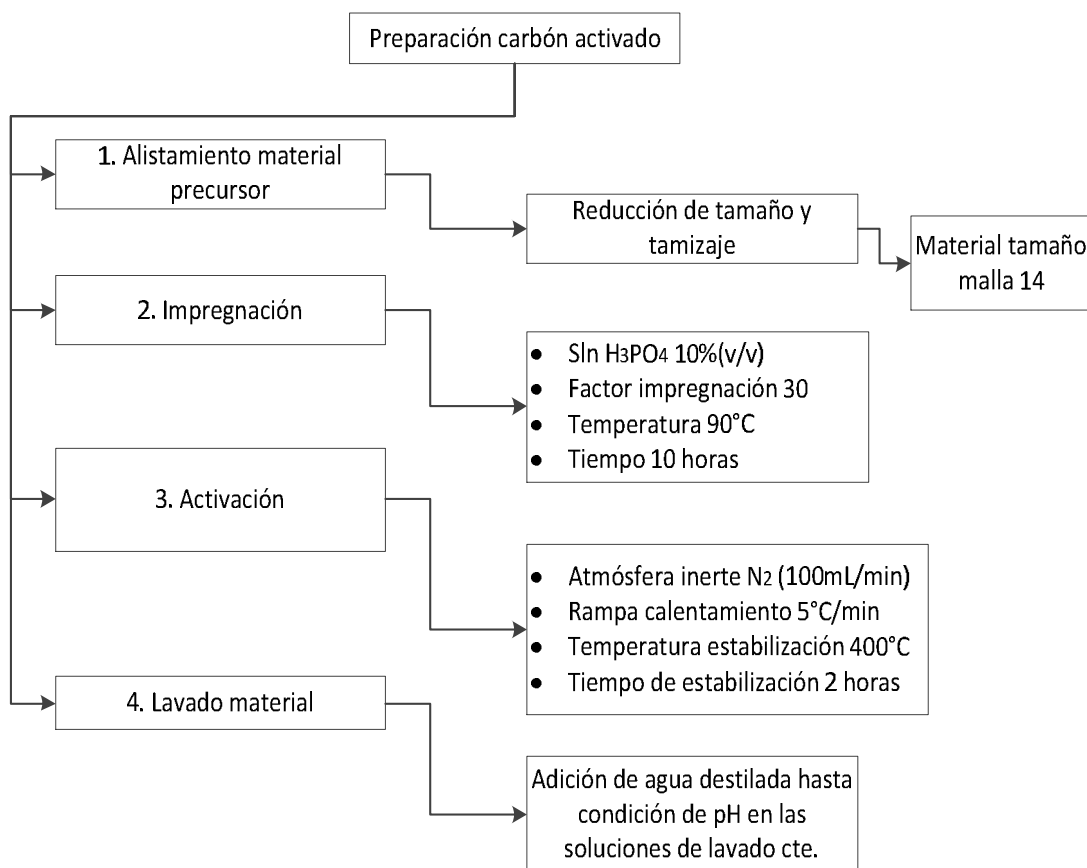
Tabla 3-2. Análisis elemental y de trazas de la madera de pino Pátula.

Análisis Elemental*		Contenido de trazas**	
Parámetro	Valor (%)	Parámetro	Valor (mg/Kg)
Carbono	48.7	Hierro	35.39
Nitrógeno	0.25	Aluminio	53.58
Oxígeno	44.15	Manganeso	28.87
Hidrógeno	6.35	Cobre	1.58
Azufre	0.05	Zinc	18.26
Poder calorífico	18.93 MJ/Kg	Plomo	152.59

*Datos tomados de (Mejía & Rendón, 2006)

** Análisis realizado al material estudiado siguiendo el método 1 de (Mester et al, 1999)

Seleccionado el material precursor, se buscó realizar la activación de éste por medio de activación química, siguiendo la metodología empleada por (Fernández, 2011) y que se puede apreciar en la Figura 3-2. Dicho proceso tuvo un rendimiento de carbonización del 34%, acorde con resultados encontrados en estudios previos como los de (Fernández, 2011) y (Herrera, 2004).

**Figura 3-2.** Esquema de preparación del carbón activado CA₁.

Una vez obtenido, el material fue caracterizado de manera que se pudiesen identificar algunas propiedades de gran interés como el área superficial, la adsorción de azul de metileno y el número de yodo, acorde con lo expuesto por (ICONTEC, 1998). Como se aprecia en la Tabla 3-3, el carbón activado producido cuenta con un área BET dentro del rango esperado (500-1000 m²/g), además que reporta un índice de azul de metileno conforme a dicha área y un bajo contenido de cenizas, garantizando que la mayoría del material está disponible para el proceso de adsorción. Adicionalmente se sumó a la caracterización, la medida de algunos de los elementos traza que pueden constituir la presencia de contaminantes en el material, pero como se aprecia, tan solo son relativamente significativas las concentraciones de Fe y Pb encontradas, pero manteniéndose en valores considerablemente bajos para sugerir que pueden desorberse durante su uso en el tratamiento.

Tabla 3-3. Caracterización del carbón activado CA₁ obtenido.

Caracterización inicial*		Metales traza**	
Parámetro	Valor	Elemento	Valor (mg/Kg)
Área BET (m ² /g)	551.0	Hierro	52.79
Índice de Azul de metileno (mL/0.1g)	8.2	Aluminio	31.06
Número de yodo	550	Manganeso	5.44
Humedad (%)	7.4	Cobre	0.74
Contenido de cenizas (%)	1.2	Zinc	2.26
pH del carbón	4.1	Plomo	58.31

*Ensayos realizados según lo expuesto por (ICONTEC, 1998)

** Análisis realizado al material estudiado siguiendo el método 1 de (Mester et al, 1999)

- **Carbón comercial 2186M**

En cuanto al carbón activado CA₂, se obtuvo una caracterización inicial dada por el fabricante, la cual se complementó con el análisis de elementos traza y número de yodo de manera que pudiese realizarse una comparación eficiente respecto del carbón preparado previamente. La Tabla 3-4 resume la información recopilada al respecto, de la cual se aprecia que el CA₂ cuenta con mejores indicadores, en particular el área BET, que casi dobla la relacionada con el CA₁. Por otra parte, se evidencia la presencia de metales traza en una fracción un tanto mayor al primer carbón activado, pero continúa siendo una magnitud muy pequeña, para considerar su aporte durante la etapa de adsorción. A su vez, el número de yodo del carbón comercial presenta un valor mucho mayor en comparación al carbón preparado, lo que indica de antemano que la cantidad de microporos presentes en la estructura de éste es considerablemente mayor, reflejado en el área BET calculada.

Tabla 3-4. Caracterización del carbón activado CA₂ comercial.

Caracterización inicial*		Metales traza**	
Parámetro	Valor	Elemento	Valor (mg/Kg)
Área BET (m ² /g)	1004.1	Hierro	70.06
Índice de Azul de metileno (mL/0.1g)	12	Aluminio	22.43
Número de yodo***	820	Manganeso	5.11
Humedad (%)	10	Cobre	0.60
Contenido de cenizas (%)	1.0	Zinc	1.68
pH del carbón	4.7	Plomo	44.74

*Datos tomados de (MERCK, 2011)

** Análisis realizado al material estudiado siguiendo el método 1 de (Mester et al, 1999)

***Ensayos realizados según lo expuesto por (ICONTEC, 1998)

3.2.2 Isotermas de adsorción

En miras de identificar el comportamiento del carbón activado ante cada uno de los contaminantes objetivo, se estableció por separado la capacidad de adsorción del material para cada contaminante definido. De esta manera era posible tener una medida del desempeño ideal ante cada contaminante, y a la vez, la opción de establecer más características del material, al compararlo respecto de uno tipo comercial. La elaboración de las isotermas de adsorción en fase líquida se realizó siguiendo el procedimiento expuesto por (Bansode et al, 2003) quien propone preparar soluciones de concentración conocida para cada analito a adsorber, y realizar ensayos de adsorción para diferentes cantidades de carbón activado presentes en la solución de manera que puedan alcanzar el equilibrio. Para que dicha condición se presente, el tiempo de exposición de la solución ante el material adsorbente se fijó en 48h, el doble de lo propuesto por (Bansode et al, 2003) pero a la vez el mismo tiempo planteado por autores como (Ahmad et al, 2010).

Por otra parte, las isotermas se definieron para las condiciones de temperatura de 20°C, 220 RPM de agitación constante y tamaño del material adsorbente de <2mm (Tamiz 10). La Tabla 3-5 presenta en detalle el modelo expuesto para obtener las isotermas de adsorción de cada analito estudiado. Como se aprecia, se emplearon 100mL de solución y 6 diferentes cantidades de carbón activado para formar las isotermas de adsorción, las cuales se definen en términos de la cantidad de contaminante adsorbido (x_i), la cantidad de carbón activado empleado en la adsorción (m), y la concentración final de la solución o concentración de equilibrio (C_e).

Tabla 3-5. Diseño de experimentos asociado a la elaboración de isothermas de adsorción.

Tamaño de muestra		Medidas y cálculos asociados	
C.A. (g)	Muestra (Sln preparada) (mL)	Concentración (mg/L)	Analito adsorbido (%)
0,00	100	C_i	X_i
0,10	100	C_f	X_i
0,20	100	C_f	X_i
0,40	100	C_f	X_i
0,55	100	C_f	X_i
0,70	100	C_f	X_i
1,00	100	C_f	X_i

C_i : Concentración inicial del contaminante en la solución.

C_f : Concentración del contaminante en la solución al cabo de 48h de adsorción.

X_i : Porcentaje de contaminante adsorbido al cabo de 48h de adsorción.

Para determinar la cantidad adsorbida en el proceso de adsorción se empleó la expresión (3-1), empleando la información recopilada para cada contaminante.

$$X_i = 100 * \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \quad (3-1)$$

Los resultados encontrados en esta parte de la evaluación se observan tanto en la Figura 3-3 así como en la Figura 3-4. En cada uno de los casos se definieron valores para C_i acordes a los reportados por algunos autores (Bansode et al, 2003), (Amuda et al, 2007) y (Ahmad et al, 2010) y en los casos de Hierro, Manganeso y carga orgánica se establecieron con base en la caracterización de la muestra, ya que no se encontraron referencias asociadas. Las soluciones de prueba se prepararon a partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Merck, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Merck, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Merck, Fenol G.A. Merck y $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, Merck. Todas preparadas en agua tipo I o libre de trazas de metales. Las concentraciones de las soluciones asociadas con los metales se midieron mediante absorción atómica de llama en un equipo Unicam 989 una vez fueron filtradas a través de filtro de $45\mu\text{m}$ de tamaño de poro. Por su parte la determinación de COT se realizó de la misma manera a lo realizado en la etapa reactiva, empleado un analizador Formacs HT de Skalar, al medir alícuotas de muestras filtradas posterior al tiempo de adsorción.

Como se aprecia para cada contaminante, el carbón comercial (CA_2) presenta mejores remociones para las distintas cantidades de adsorbente, que el que presenta el carbón preparado a partir de pino (CA_1). Esta significativa diferencia se da principalmente por el área específica de cada uno de los materiales, que difiere de $551 \text{ m}^2/\text{g}$ para (CA_1) hasta $1004 \text{ m}^2/\text{g}$ para (CA_2), ya que en ambos casos se trabajó con un tamaño de partícula similar.

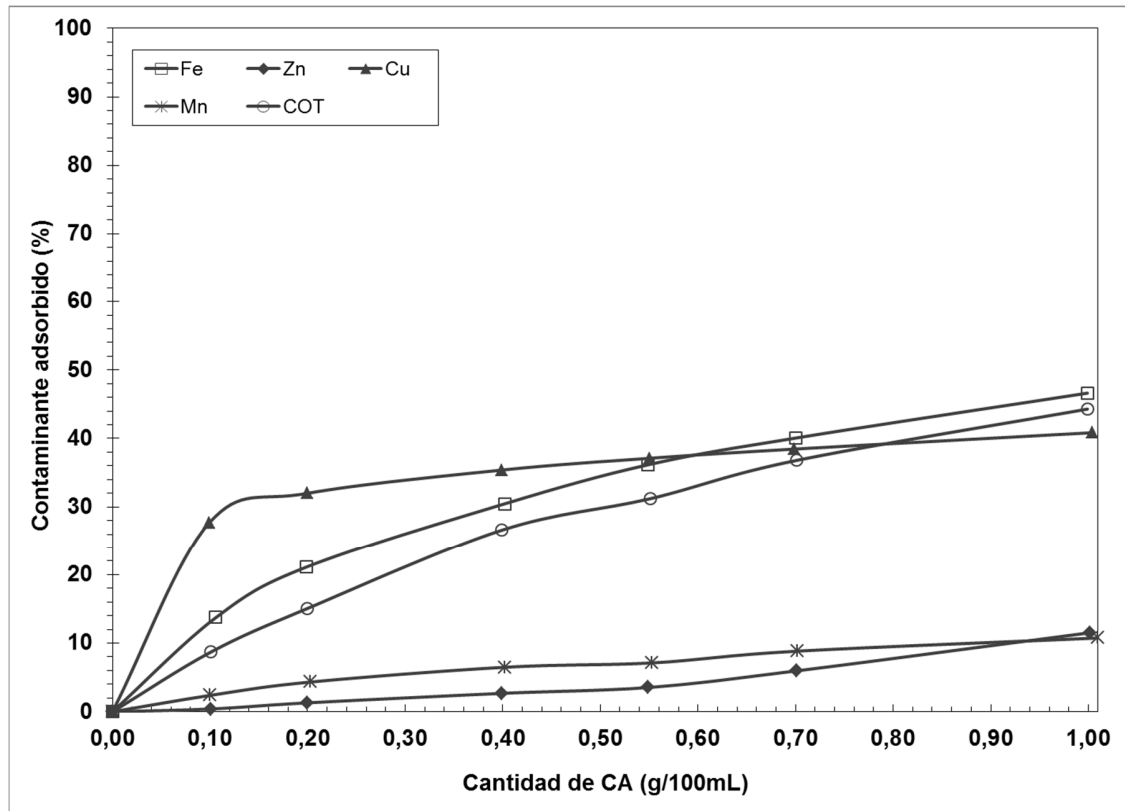


Figura 3-3. Isotermas de adsorción para los contaminantes objetivos empleando CA₁.
T=20°C, pH=5.0, 220 RPM, 48h.

Como se aprecia en la Figura 3-3, el hierro adsorbido alcanza hasta un 47% con el material utilizado, remoción bastante significativa ya que se trata de una solución con concentración por el orden de los 45 mg/L, valor cercano a la concentración esperada en el efluente de laboratorio una vez se adicione el catalizador asociado con la reacción. Esto indica entonces, que existe un buen potencial para remover el catalizador de la reacción de oxidación previamente evaluada, una vez se éste se deje de emplear, bien sea con un CA comercial o preparado a partir del material seleccionado. Lo anterior ya que como se observa en la Figura 3-4, para el material CA₂ la remoción es casi el doble, consiguiendo un 90% de remoción.

En el caso del Zinc se encuentra que la máxima remoción para (CA₁) tan solo es de 11%, mientras que para (CA₂) fue de 41%, comportamiento que es reflejo de resultados encontrados previamente por otros autores (Amuda et al, 2007) y (Bansode et al, 2003) para distintos tipos de materiales a base de carbón activado. Esto indica en primera medida, la dificultad de remover este contaminante, pero al observar el orden de magnitud de la concentración evaluada (26,81 mg/L), se espera que sea suficiente para remover una proporción significativa de la encontrada en cada efluente real.

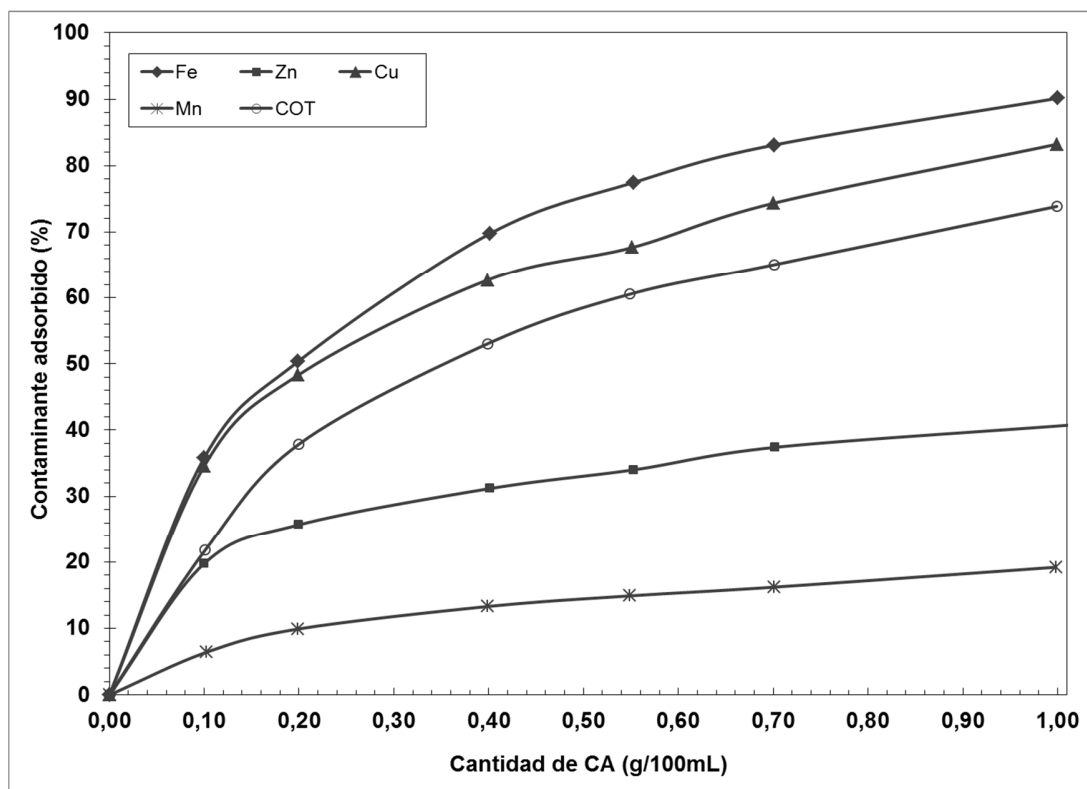


Figura 3-4. Isotherma de adsorción para los contaminantes objetivos empleando CA₂. T=20°C, pH=5.0, 220 RPM, 48h.

Por otra parte, al analizar las isotermas de adsorción para el Cobre, se encuentra que la máxima remoción se vuelve a presentar para el (CA₂) con un 83%, mientras que el (CA₁) se obtiene cerca de 41% de remoción de este metal. Este contaminante es uno de los más investigados en cuanto a su remoción con carbones activados, y tal como se evidencia con los materiales valorados, hay cierta facilidad para removerlo, con lo cual, y dada la caracterización de los efluentes, se espera que cualquiera de los materiales adsorbentes probados, sean efectivos en la remoción de éste sobre los efluentes.

En cuanto a la remoción de Manganeseo, se aprecia de las figuras anteriores que hay una gran dificultad para remover este contaminante por medio del uso de carbones activados. Dicho comportamiento se repite para ambos materiales, alcanzando remociones de 11% y 19% para (CA₁) y (CA₂) respectivamente. Aunque la concentración inicial evaluada ronda los 25 mg/L de Mn, y en los efluentes se espera no más de 4 mg/L, se cuenta con la expectativa que la remoción de éste contaminante no sea tan efectiva como con los demás contaminantes objetivo, por el desempeño encontrado en las soluciones preparadas.

El último contaminante evaluado fue una combinación entre Fenol-Tftalatos, que representan parte de los compuestos presentes en el efluente residual del laboratorio, los cuales no solo son recalcitrantes, sino de gran interés ambiental. La solución preparada fue 30%(p/p) Fenol y 70%(p/p) biftalato de potasio, y se hizo el seguimiento mediante la remoción de carbono orgánico total (COT). En éste caso tal como se observa de la Figura 3-3 y Figura 3-4, la remoción que produce (CA_1) alcanza un máximo de 44% y (CA_2) un 74%, valores bastante buenos, que están dentro del orden de resultados encontrados previamente por autores como (Mohan et al, 2008) y (Moreno-castilla, 2004) para sustancias orgánicas, en particular para compuestos fenólicos. Adicionalmente, dada la concentración inicial evaluada (243.06 mg/L COT) se espera que la reducción de materia orgánica en el medio sea lo suficientemente efectiva, como para terminar de completar la eliminación de estas sustancias, al momento de complementar el proceso Fenton con la adsorción.

Con la información recopilada en cada isoterma de adsorción se realizó el ajuste de los datos a uno de los modelos que representa el fenómeno. En particular se ajustó el comportamiento de las isotermas al modelo de Freundlich, ya que ha probado correlacionar apropiadamente la adsorción en fase líquida de gran variedad de compuestos orgánicos y metálicos sobre materiales de carbón activado (Bansode et al, 2003), (Uysal & Ar, 2007), (Amuda et al, 2007) y (Kalavathy et al, 2010). En la Tabla 3-6 se resume el resultado del ajuste de las isotermas de la Figura 3-3 y Figura 3-4 al modelo seleccionado.

Tabla 3-6. Parámetros de ajuste al modelo de Freundlich para la adsorción en fase líquida de los contaminantes estudiados.

Contaminante	C.A.	Parámetros		
		n	k	R ²
Fe	CA ₁	0.4645	0.0022	0.994
	CA ₂	1.3842	1.2604	0.975
Zn	CA ₁	0.0526	1.03*10 ⁻²⁶	0.946
	CA ₂	0.1898	4.28*10 ⁻⁷	0.987
Cu	CA ₁	0.1111	1.23*10 ⁻¹¹	0.996
	CA ₂	1.0878	0.4400	0.961
Mn	CA ₁	0.0388	2.83*10 ⁻³⁴	0.963
	CA ₂	0.0625	2.33*10 ⁻²⁰	0.987
COT	CA ₁	0.7535	0.0160	0.987
	CA ₂	0.9662	0.2390	0.989

De los resultados encontrados, se aprecia que del parámetro n se intuye la efectividad para remover el contaminante dado, esperando que entre mayor sea el valor de éste, mejor sea el proceso de adsorción en fase líquida, lo cual concuerda con las isotermas generadas atrás. Al mismo tiempo, los valores encontrados para Cu y Zn se ubican dentro del rango esperado para este tipo de sistemas, tal como lo sugiere (Bansode et al, 2003), mejorando en gran medida el coeficiente de correlación R² que no es inferior a

0.94 en ninguno de los casos. Los resultados completos de los ajustes al modelo se encuentran en el anexo D del documento.

En esta parte de la evaluación, también se quiso establecer el efecto del pH del medio sobre la remoción de cada contaminante objetivo, de manera que se fijara un valor antes de proceder a las pruebas sobre los efluentes. Esta variable es de importancia en el proceso de adsorción ya que determina no solo la solubilidad de las especies presentes en el medio, sino la forma en la que los grupos funcionales de los carbones activados interactúan con dichas especies. Para dicho fin se realizó la adsorción a equilibrio de cada contaminante, a diferentes pH del medio durante 48h. Se trabajó con las mismas concentraciones iniciales de las isothermas de adsorción, empleando Hidróxido de sodio (NaOH 0.1 N) para ajustar los pH básicos, y un buffer de acetato de sodio y ácido acético (NaCOOH 0.07M-CH₃COOH 0.03M) para los pH ácidos. La Figura 3-5 presenta dicho efecto para cada contaminante.

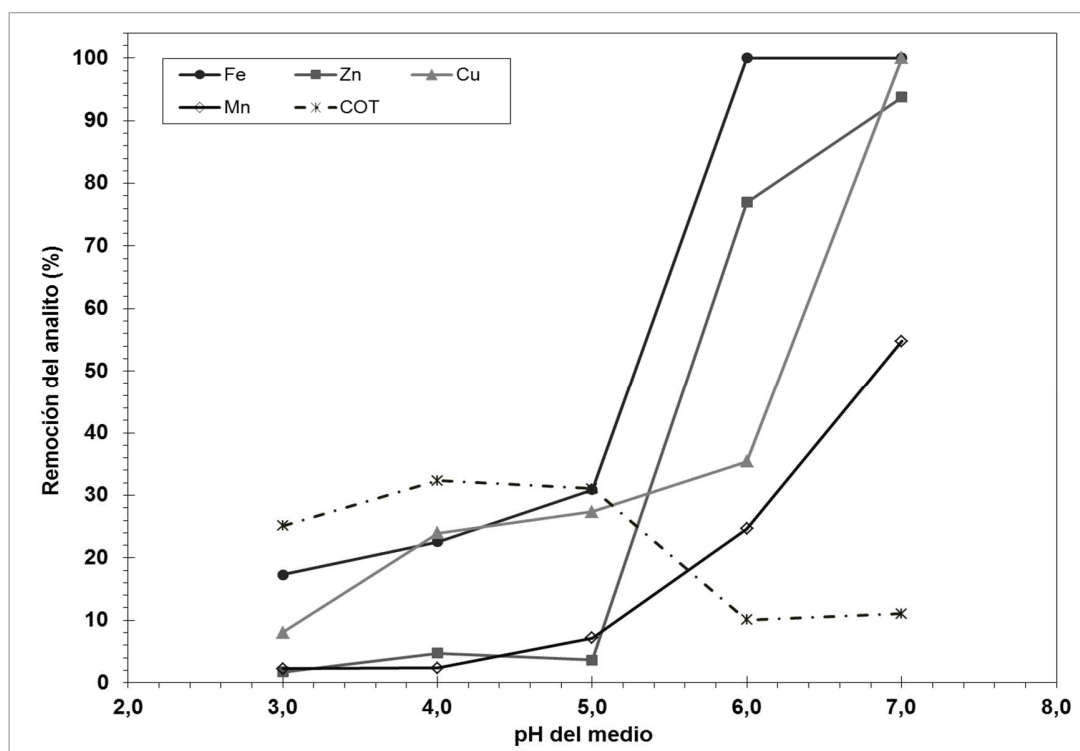


Figura 3-5. Efecto del pH sobre la remoción de contaminantes durante la adsorción.
T= 20°C, 0.55 g C.A/100mL, 220 RPM.

Como se observa, en el rango evaluado se aprecia una tendencia marcada de grandes remociones a pH por encima de 6, sin embargo cabe resaltar que el efecto predominante en esa condición operacional no es la adsorción sobre los CA, sino la precipitación de los iones metálicos al producir los respectivos hidróxidos poco solubles. Por su parte, al

observar el efecto sobre el COT, se nota la caída en la remoción a pH altos, que seguramente es el mismo efecto ocasionado sobre los iones metálicos. De éste análisis también se encuentra que de forma general es sobre pH 5.0 que se logran mejores resultados globales para los 5 analitos estudiados. Dicha condición se evidencia en trabajos como los de (Amuda et al, 2007) donde pH similares permiten mejores remociones de Zinc. Dicho valor se tomará como parámetro en la evaluación de la adsorción sobre los efluentes reales.

3.2.3 Remoción sobre los efluentes

La adsorción sobre los efluentes se evaluó respecto 2 condiciones específicas, la primera en relación a la cantidad máxima que podía ser adsorbida de cada contaminante por cada carbón activado, y el perfil en el tiempo de dicha remoción. En el primer caso se realizó un ensayo similar al efectuado para establecer las isothermas de adsorción, pero con cada uno de los efluentes, así como para cada uno de los materiales adsorbentes empleados en la evaluación.

Para evaluar la máxima remoción de cada contaminante, se emplearon 6 diferentes cantidades de carbón activado (0.1, 0.2, 0.4, 0.55, 0.70 y 1.0 g) sobre 100mL de muestra, siguiendo el esquema planteado atrás para la elaboración de las isothermas de adsorción. De esta manera, las soluciones permanecieron durante 48h en constante agitación para determinar la concentración en equilibrio en la solución. Al igual que en los ensayos para generar las isothermas de adsorción, la concentración de los metales se determinó mediante Absorción atómica de llama, y el COT mediante combustión de alta temperatura y lectura de CO₂ por IR. A continuación se presentan los resultados encontrados en cada caso:

- Efluente de laboratorio

Las alícuotas de muestra provenientes del efluente de laboratorio fueron sometidas al ensayo descrito atrás, en primer lugar, para la condición en la que se encuentra naturalmente el efluente, es decir, sin adición alguna de las especies relacionadas con el proceso de oxidación con reactivo Fenton (Fe⁺² y H₂O₂). En la Figura 3-6 se aprecia el resultado de dicho experimento cuando se empleó el carbón activado derivado de pino pátula (CA₁). En este caso se aprecia una remoción cercana al 100% para cobre y hierro en concentraciones de CA por encima de 0.2g/100mL, mientras que para los 3 contaminantes restantes, se obtuvo una remoción máxima de 82%, 56% y 50% para Zn, Mn y COT respectivamente cuando se empleó 1.0 g/100mL.

Por su parte en la Tabla 3-7 se encuentran detalladas las concentraciones finales al cabo de cada ensayo para el (CA₁), donde se observa que los niveles conseguidos para cada contaminante, llegan a reducirse por debajo de 1 mg/L y para la materia orgánica alcanza

a ser del mismo orden de magnitud que el obtenido con la reacción de oxidación empleando reactivo Fenton (cerca de 40%). Esto sugiere que por sí solo, el tratamiento con adsorción es capaz de remover satisfactoriamente los contaminantes objetivos, aunque se requiere verificar el perfil con el tiempo, así como la combinación de procesos.

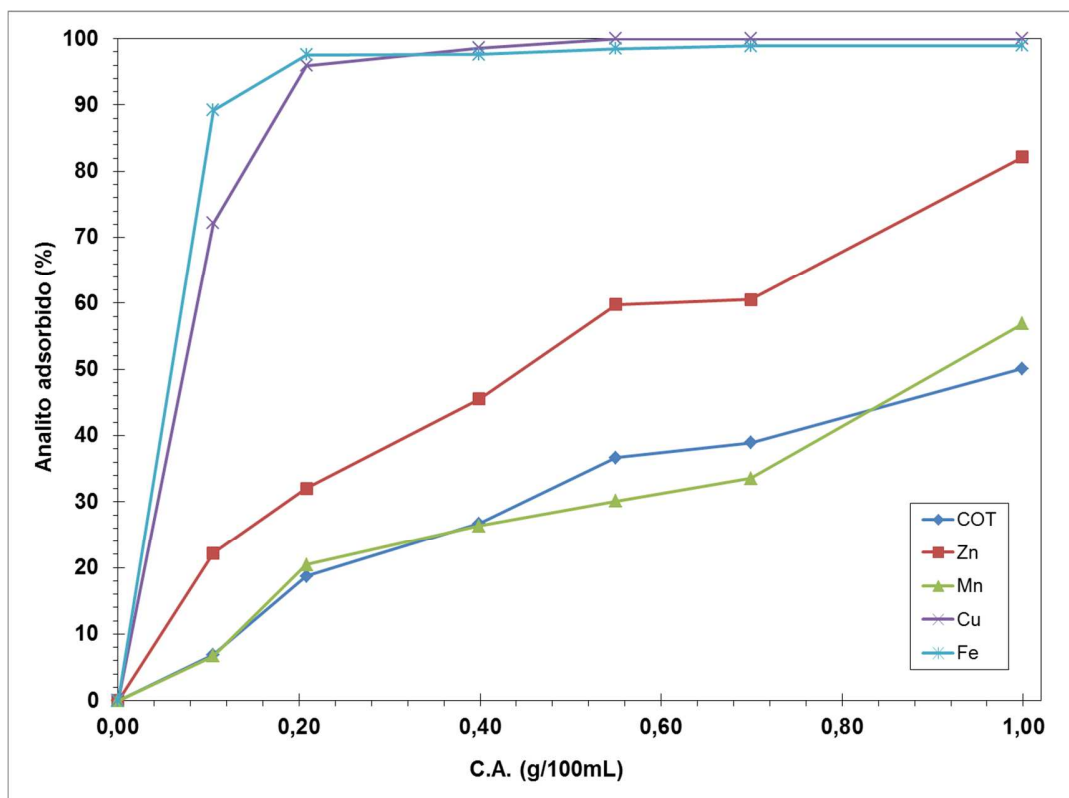


Figura 3-6. Porcentaje de analito adsorbido sobre el efluente residual de laboratorio empleando CA₁. T=20°C, pH=5.0, 220 RPM, 48h.

Tabla 3-7. Concentraciones inicial y final para la adsorción de contaminantes en el efluente de laboratorio empleando carbón activado CA₁.

C.A. (g)	COT (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)
0,000	135,92	4,67	3,95	1,08	3,99
0,105	126,52	3,63	3,68	0,30	0,43
0,208	110,46	3,17	3,14	0,04	0,10
0,399	99,64	2,54	2,91	0,02	0,09
0,550	86,06	1,88	2,76	0,00	0,06
0,699	83,03	1,84	2,62	0,00	0,04
0,999	67,80	0,83	1,70	0,00	0,04

De la misma manera cuando se emplea (CA₂), se obtiene una remoción de contaminantes tendiente al 100% en los casos de Cu, Fe y Zn, y cercana al 96% para la materia orgánica, así como un máximo de remoción de 62% para Mn. Este comportamiento, que se aprecia en la Figura 3-7, coincide con las predicciones estimadas a partir de las isotermas de adsorción, las cuales indicaban una apreciable facilidad de remover Cu, Fe y COT, pero gran dificultad para retener el Mn.

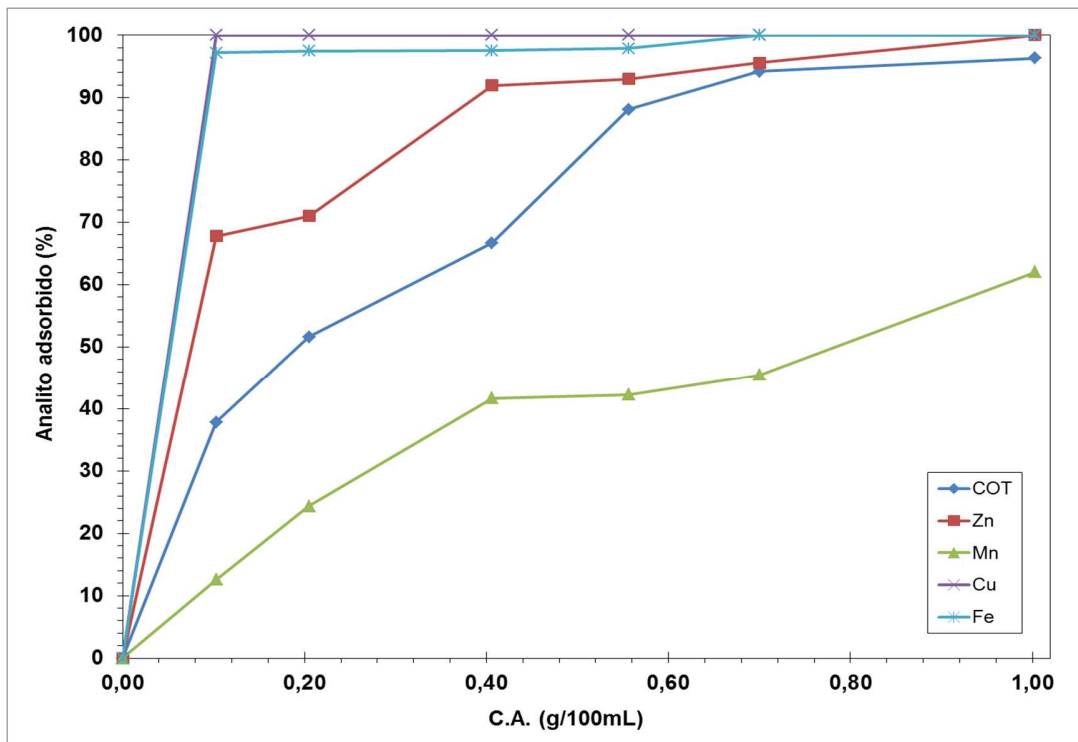


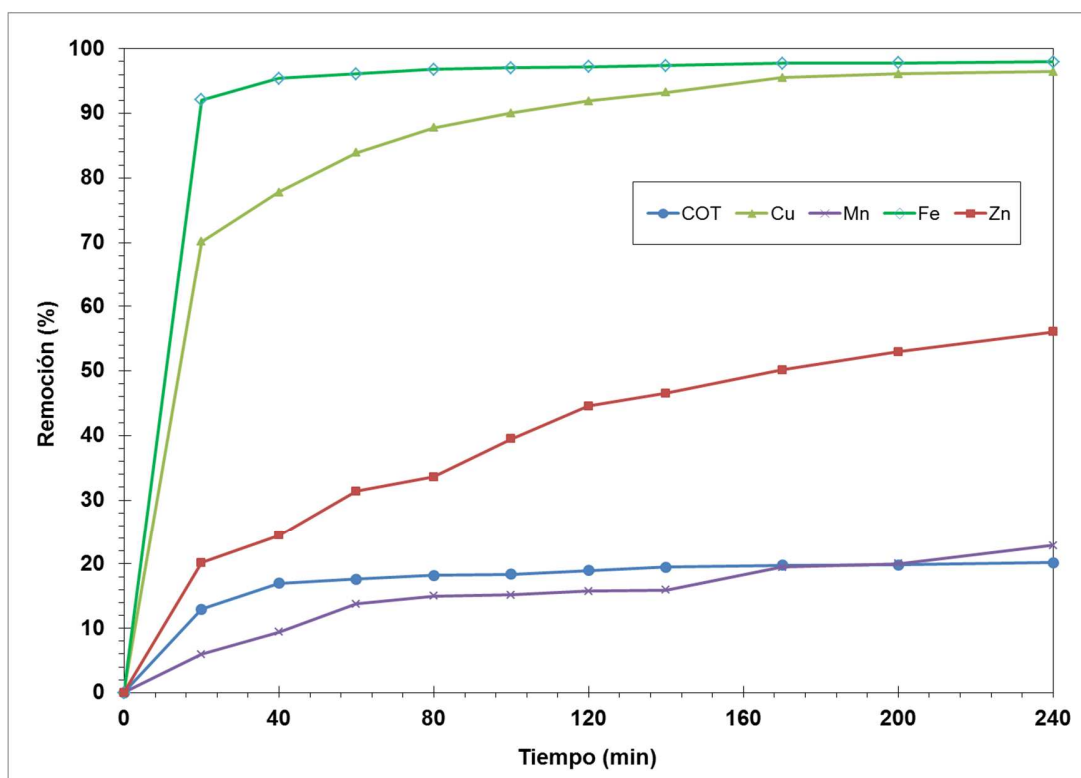
Figura 3-7. Porcentaje de analito adsorbido sobre el efluente residual de laboratorio empleando CA₂. T=20°C, pH=5.0, 220 RPM, 48h.

Al analizar la información recopilada en la Tabla 3-8, se aprecia que la reducción es casi completa para todos los analitos, alcanzando incluso niveles de 5mg/L para COT, equivalentes a los niveles presentes en un agua superficial cruda y cantidades imperceptibles de metales pesados, salvo Mn, que se mantiene sobre los 1.5 mg/L en la solución. Es indudable que éste proceso refina en una gran medida la calidad del efluente, más aún cuando se trata de la remoción de metales pesados, así como la misma apariencia, pasando de una solución grisácea con mal olor, a una incolora y sin ningún olor apreciable. No obstante, al igual que lo ocurrido para el material adsorbente (CA₁), es necesario determinar el perfil de remoción con el tiempo para poder establecer una condición operación viable al momento de su implementación, ya que una espera de 48 h puede ser poco viable para ser tenido en cuenta.

Tabla 3-8. Concentraciones inicial y final para la adsorción de contaminantes en el efluente de laboratorio empleando carbón activado CA₂.

C.A. (g)	COT (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)
0,000	135,92	4,67	3,95	1,08	3,99
0,103	84,48	1,50	3,45	0,00	0,11
0,205	65,73	1,35	2,99	0,00	0,10
0,406	45,29	0,38	2,30	0,00	0,10
0,556	16,16	0,33	2,28	0,00	0,08
0,700	7,89	0,21	2,16	0,00	0,00
1,003	5,02	0,00	1,50	0,00	0,00

Una vez se determinaron las concentraciones máximas a remover por cada tipo de carbón, se estableció el perfil de remoción con el tiempo, al valorar el proceso de adsorción durante 4 horas para el carbón activado (CA₁). En este apartado, se valoró no solo la condición natural del efluente, sino el efecto de adicionar los reactivos asociados al proceso de oxidación, es decir una carga de catalizador de 50 mg/L de Fe⁺² y 60 mM de H₂O₂ (Proceso combinado oxidación-adsorción simultánea).

**Figura 3-8.** Perfil de remoción para la condición natural del efluente de laboratorio empleando CA₁. T=20°C, pH=5.0, 220 RPM, 1.0g C.A./100mL

En la Figura 3-8 y Figura 3-9 se presentan los resultados encontrados para los escenarios evaluados, de donde se encuentra que existe una gran diferencia sobre la remoción de todos los contaminantes, ante la presencia y la ausencia del catalizador de la reacción de oxidación, el Fe^{+2} . En efecto, de la Figura 3-8 se aprecia que buena parte de la remoción máxima se alcanza después de los 120 minutos de contacto (2 horas) para la mayoría de los analitos, siendo el Zn, Mn y COT quienes requieren un mayor tiempo de contacto para ser removidos, lo cual a su vez se denota por la pendiente que lleva la remoción con el tiempo.

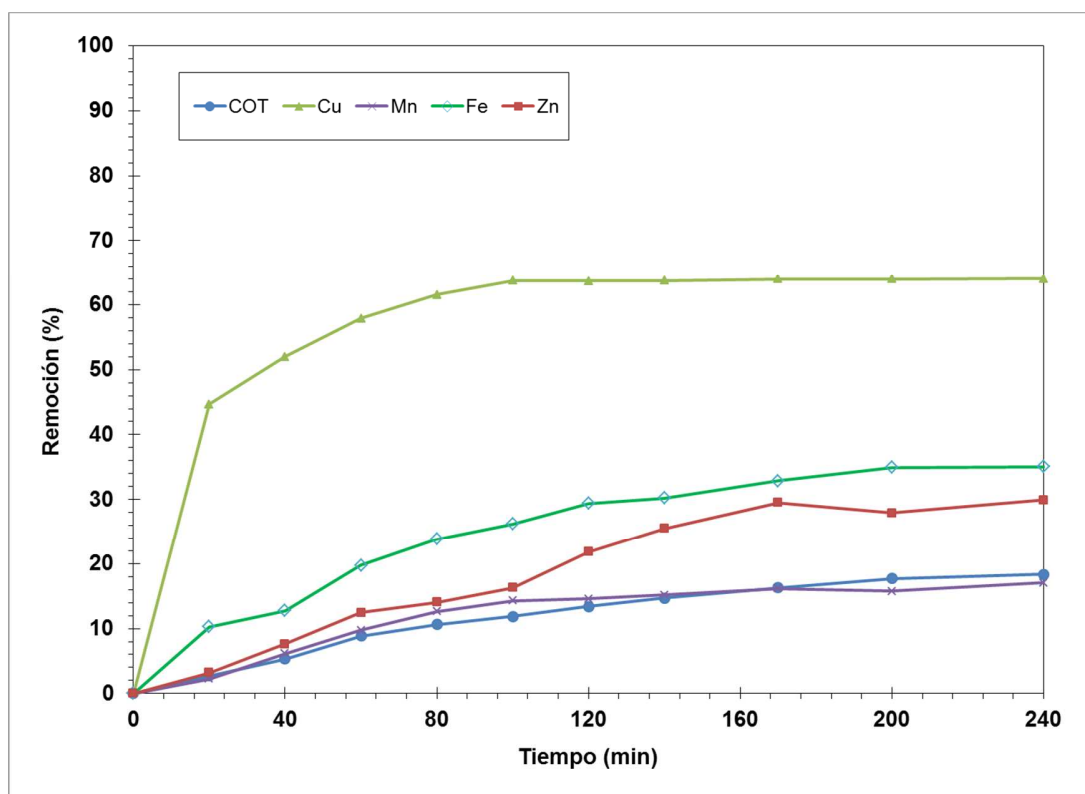


Figura 3-9. Perfil de remoción del efluente de laboratorio más catalizador y reactivo de oxidación Fenton, empleando CA_1 . $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.0$, 220 RPM, 1.0g C.A./100mL, 53.8 mg/L Fe^{+2} , 60mM H_2O_2 (Proceso combinado Fenton-Adsorción simultáneo).

Por otra parte, como se aprecia en la Figura 3-9, el perfil de remoción de los contaminantes se ve afectado por la presencia significativa del Fe^{+2} , así como por el peróxido de hidrógeno, reduciendo la remoción a un máximo de 64% para el Cu, 35% para el Fe, 30% para el Zn, 18% para el COT y 17% para Mn, al cabo de las 4 horas evaluadas. Lo anterior significa que la mayoría de los sitios disponibles para adsorber dentro del carbón activado, son preferentes por aquellos analitos presentes en mayor concentración, conllevando a una menor remoción del resto al llenar dichos sitios rápidamente con Fe^{+2} . Si bien es posible indicar que al igual que en el primer perfil, al

cabido de 120 minutos se alcanza por lo menos el 90% de la remoción máxima de los contaminantes, en este caso las concentraciones finales continúan siendo elevadas respecto de lo conseguido en la condición natural del efluente.

- Efluente de mina

De la misma manera que con el efluente de laboratorio, para el de mina se estableció el comportamiento de la adsorción sobre el efluente real. En primer lugar se estimaron las concentraciones máximas de remoción sobre el efluente a condiciones normales. En la Figura 3-10 se aprecia como para el carbón activado (CA₁), a partir de 0.4g/100mL se da la máxima remoción para los contaminantes evaluados, manteniéndose el mismo comportamiento para cargas más elevadas de CA; en este caso la mejor remoción se da para Fe y Cu por encima de 90%, seguido de COT y Zn sobre el 75% y finalmente el Mn con una remoción cercana al 60%. Al igual que lo ocurrido en las isotermas de adsorción y en efluente de laboratorio, en éste caso se mantiene la efectividad de remoción de Cu y Fe, y se nota la dificultad intrínseca de retener Manganese empleando este tipo de material.

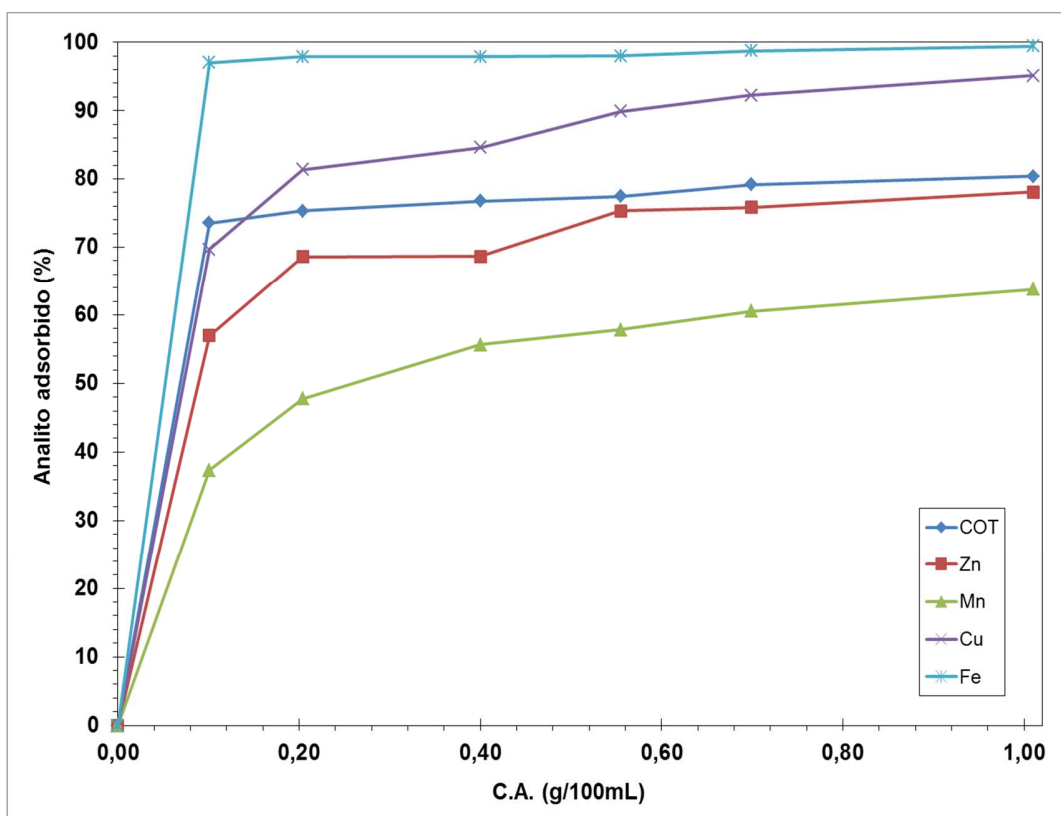


Figura 3-10. Porcentaje de analito adsorbido sobre el efluente residual de mina empleando CA₁. T=20°C, pH=5.0, 220 RPM, 48h.

Como se puede ver de la Tabla 3-9, las concentraciones máximas alcanzadas en cada caso conllevan a un efluente con baja concentración de metales pesados, así como una remoción de carga orgánica significativa, que alcanza niveles apreciables de descontaminación al cabo de 48h. Esto indica que a diferencia de lo acontecido con el efluente de laboratorio, en el de mina, la composición de la materia orgánica debe constituirse principalmente de sustancias más afines al carbón activado, como lo pueden ser compuestos orgánicos de elevado peso molecular fácilmente retenidos en el material adsorbente. Por otra parte al encontrarse en mayor proporción, se hace más selectivo el material ante los compuestos orgánicos, siendo capaz de retener una buena parte de los mismos.

Tabla 3-9. Concentraciones inicial y final para la adsorción de contaminantes en el efluente de mina empleando carbón activado CA₁.

C.A. (g)	COT (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)
0,000	180,61	4,31	4,04	0,87	15,13
0,101	47,81	1,85	2,53	0,26	0,45
0,204	44,55	1,35	2,11	0,16	0,32
0,400	41,99	1,35	1,79	0,13	0,32
0,555	40,74	1,06	1,70	0,09	0,31
0,699	37,63	1,04	1,59	0,07	0,19
1,010	35,46	0,94	1,46	0,04	0,09

De forma análoga, al emplear el carbón activado (CA₂) se encontró un comportamiento similar al anterior, aunque con una leve tendencia a remover más contaminantes que lo encontrado por el (CA₁). En la Figura 3-11 se aprecia dicho desempeño, del cual se encuentra que los contaminantes Cu, Fe, Zn y COT alcanzan remociones superiores al 97%, y en el caso del Mn se obtiene un 64% de remoción, coincidiendo con los resultados encontrados hasta el momento en cuanto a efectividad para retener el analito, así como en relación a la efectividad de los materiales adsorbentes probados, es decir, un mejor desempeño para el material comercial, que para el preparado.

En este caso, el (CA₂) permite al cabo de 48h, obtener un efluente con características bastante buenas ya que reduce los niveles de metales objetivos por debajo de 1 mg/L, y la carga orgánica a escasos 4.7 mg/L, sin mencionar que mejora la apariencia del efluente de una solución turbia amarilliza con mal olor, a una solución traslúcida inodora (Ver Tabla 3-10).

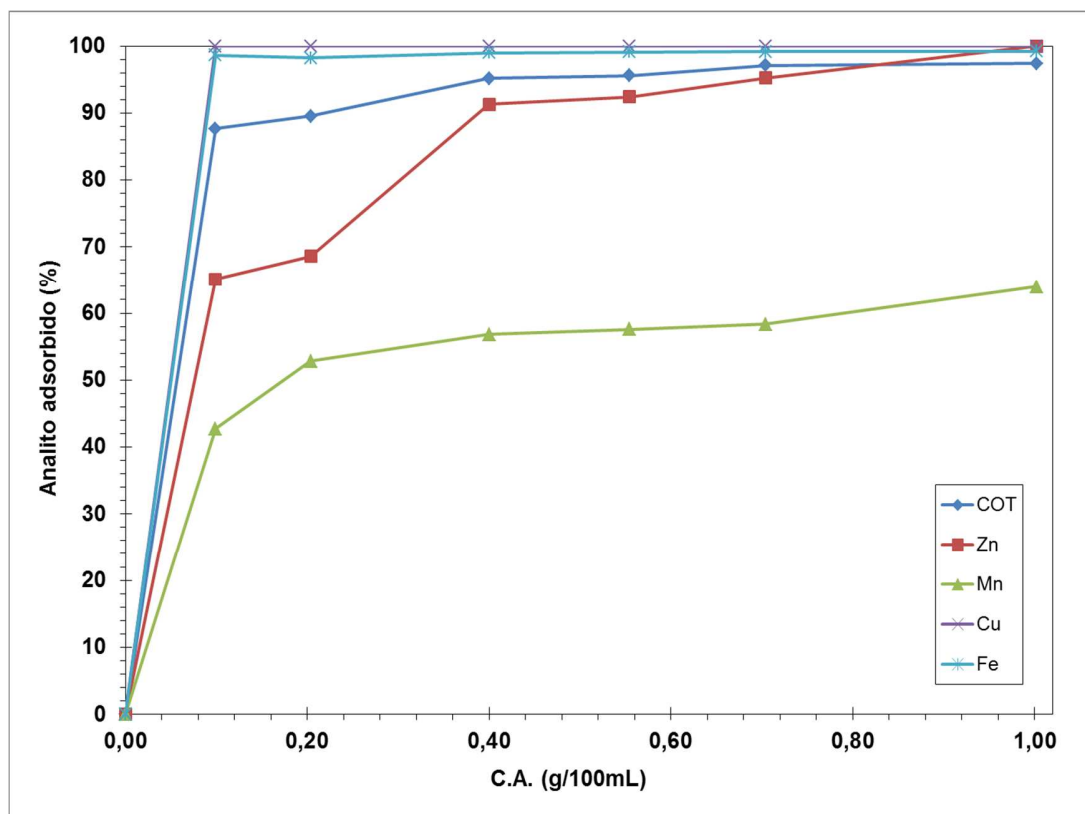


Figura 3-11. Porcentaje de analito adsorbido sobre el efluente residual de mina empleando CA₂. T=20°C, pH=5.0, 220 RPM, 48h.

Tabla 3-10. Concentraciones inicial y final para la adsorción de contaminantes en el efluente de mina empleando carbón activado CA₂.

C.A. (g)	COT (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)
0,000	180,61	4,31	4,04	0,87	15,13
0,099	22,34	1,50	2,31	0,00	0,21
0,204	18,89	1,35	1,90	0,00	0,27
0,400	8,69	0,38	1,74	0,00	0,15
0,554	7,96	0,33	1,71	0,00	0,14
0,704	5,23	0,21	1,68	0,00	0,13
1,002	4,68	0,00	1,46	0,00	0,12

En cuanto al perfil de remoción con el tiempo, se estableció de la misma forma que lo hecho con el fluente residual del laboratorio. En este caso se recurrió de nuevo al (CA₁) como material adsorbente de prueba y se determinó el desempeño del mismo durante 4 horas de contacto, tanto para las condiciones normales del efluente, así como para el

efluente más la carga de reactivos asociados a la oxidación con reactivo Fenton (Proceso combinado oxidación-adsorción simultánea). En la Figura 3-12 está expuesto el perfil de remoción del efluente a condiciones normales, del cual se aprecia que tan solo en poco más de 60 minutos se ha alcanzado más del 90% de la máxima remoción encontrada para la misma carga de carbón activado a 48h. Esto favorece en gran medida la etapa de adsorción para éste efluente, en cuanto no es necesario emplear mucho tiempo de exposición para remover los contaminantes objetivos.

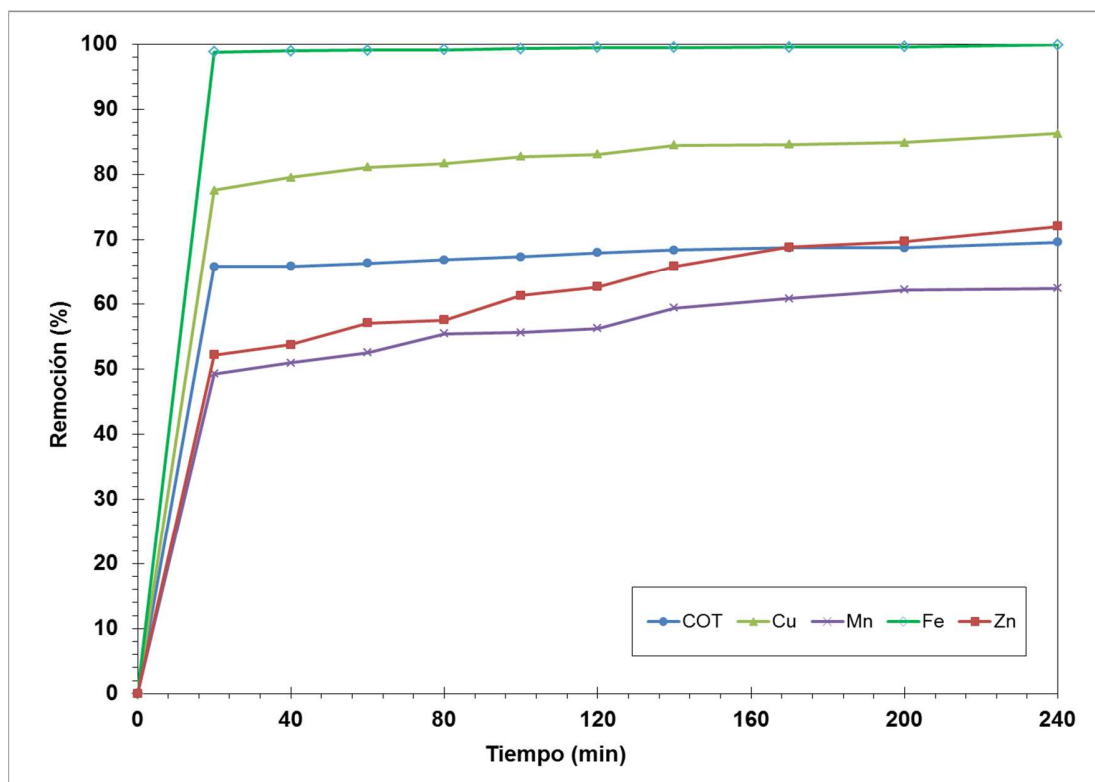


Figura 3-12. Perfil de remoción del efluente de mina empleando CA₁. T=20°C, pH=5.0, 220 RPM, 0.5g C.A./100mL.

No obstante, el perfil de remoción se ve afectado al igual que en el caso del efluente de laboratorio, por la presencia de Hierro y peróxido de hidrógeno, ya que como se ve de la Figura 3-13, la remoción después de 4 horas no supera el 65% en el mejor de los casos. Aunque el resultado resulta mejor que lo encontrado para el primer efluente, la tendencia continúa siendo la de remover preferentemente aquellos contaminantes con mayor presencia en el medio como lo son el Fe y la materia orgánica. Bajo esta condición, aún queda una gran cantidad de materia orgánica por eliminar, al igual que cerca de 30 mg/L de Fe que siguen siendo factores de afectación si se llegase a verter el efluente bajo estas condiciones.

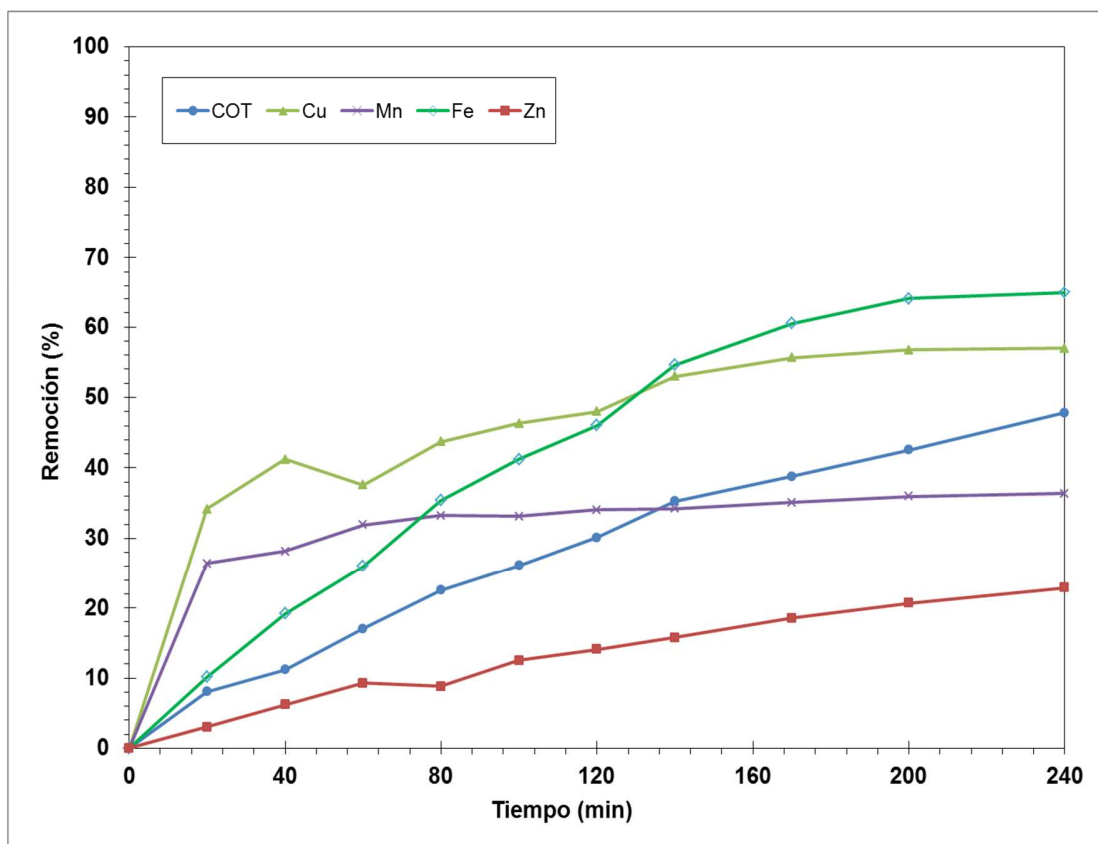


Figura 3-13. Perfil de remoción del efluente de laboratorio más catalizador y reactivo de oxidación Fenton, empleando CA₁. T=20°C, pH=5.0, 220 RPM, 0.5g C.A./100mL, 86.6 mg/L Fe, 65mM H₂O₂.

Evaluación global del proceso

En este apartado del documento se recopila la información pertinente, en busca de asociar las dos etapas previamente evaluadas, integrándolas de la mejor manera para constituir el tratamiento global de cada efluente, adicionalmente, se hace una compilación de aspectos económicos ligados al proceso Fenton, y con base en dichos aspectos, se realiza la evaluación económica del proceso completo para el efluente de laboratorio. De forma general, en este capítulo se establecen las condiciones más apropiadas para realizar el tratamiento de los efluentes, con base en la información experimental encontrada.

4.1 Secuenciación de procesos

Una vez estudiados por separado los tratamientos de oxidación con reactivo Fenton, así como la adsorción empleando carbón activado, se procedió a indagar la interacción entre ambos procesos, así como los posibles requerimientos a tener en cuenta para integrar ambos componentes. Para ello se realizaron una serie de ensayos con los efluentes reales, y adicionalmente se complementó el análisis asociando dicha información con los requerimientos particulares de cada caso.

El primer conjunto de ensayos experimentales consistió en evaluar la remoción de los 5 contaminantes objetivo, bajo las dos posibles secuencias (Reacción-Adsorción ó Adsorción-Reacción) llevándolas a cabo sin ninguna etapa intermedia de filtración del carbón activado (Secuencias 1 y 2 respectivamente). En concordancia con lo encontrado en cada tipo de tratamiento, se establecieron las condiciones de operación que permitiesen en cada una de ellas su mejor desempeño. La Tabla 4-1 y la Tabla 4-2 resumen el conjunto de condiciones de operación usadas en la ejecución de estos dos primeros ensayos de secuenciación.

Tabla 4-1. Condiciones de operación para los ensayos de secuenciación en el efluente de laboratorio.

Oxidación		Adsorción	
Temperatura (°C)	20.0	Temperatura (°C)	20.0
pH	3.0	pH	5.0
Carga catalizador (mg Fe ⁺² /L)	50.0	Agitación (RPM)	220
H ₂ O ₂ (mM)	65.0	Carga CA (g/100mL)	1.0
Tiempo reacción (min)	90	Tiempo contacto (min)	120

Tabla 4-2. Condiciones de operación para los ensayos de secuenciación en el efluente de mina.

Oxidación		Adsorción	
Temperatura (°C)	20.0	Temperatura (°C)	20.0
pH	3.0	pH	5.0
Carga catalizador (mg Fe ⁺² /L)	70.0	Agitación (RPM)	220
H ₂ O ₂ (mM)	65.0	Carga CA (g/100mL)	0.5
Tiempo reacción (min)	90	Tiempo contacto (min)	120

La secuenciación inicialmente evaluada, implica que una vez se terminara el tiempo asociado a la primera etapa, se deben ajustar las condiciones de la segunda etapa y se da inicio a ésta sin retirar del medio ni el carbón activado (Secuencia Adsorción-Reacción), ni se remueve ningún sólido previo al inicio de la adsorción (Secuencia Reacción-Adsorción). Como se puede observar en la Tabla 4-3, en el caso del efluente de laboratorio no parece presentarse ninguna sinergia entre los procesos, pues bajo ambos esquemas, la remoción de los 5 contaminantes medidos resulta mucho menor que la evaluada previamente por separado. Esto indica que la secuenciación de procesos debe involucrar una etapa intermedia, o un términos generales un ajuste de las condiciones de manera que puedan complementarse los procesos de oxidación y adsorción de una forma sinérgica.

Tabla 4-3. Remoción de contaminantes bajo los esquemas de secuenciación 1 y 2 para el efluente de laboratorio.

Secuencia	COT (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)
Inicial	140,23	4,57	1,123	4,108	53,861
Reacción-Adsorción	60,06	3,55	0,610	3,42	32,214
Adsorción-Reacción	46,01	3,04	0,126	3,27	46,27

De forma semejante a lo presentada para el primer efluente, en el caso del efluente de mina se aprecia un comportamiento semejante para ambas secuencias, cuando no hay ninguna clase de ajuste previo al inicio de ellas. De la Tabla 4-4 se observa como los contaminantes alcanzan reducciones totales de entre 67 y 68% para la materia orgánica, pero valores a penas sobre el 30% para Cu, Mn y Fe, y menos del 11% para el caso de

Zn. Lo anterior corrobora la necesidad de alterar las secuencias evaluadas, para mejorar los niveles de remoción final y poder obtener un efluente apto para ser vertido.

Tabla 4-4. Remoción de contaminantes bajo los esquemas de secuenciación 1 y 2 para el efluente de mina.

Secuencia	COT (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)
Inicial	221,03	4,201	0,904	4,174	86,629
Reacción-Adsorción	72,38	4,04	0,624	2,85	45,01
Adsorción-Reacción	70,30	1,30	0,123	1,65	52,51

En busca de mejorar las secuencias previamente expuestas, se evaluó el efecto que tiene adicionar un paso intermedio entre la ejecución de la oxidación y la adsorción y viceversa. La etapa previa que se integró al proceso, fue una filtración que permitiese retirar del medio reactivo el carbón activado, así como de la solución a adsorber, los sólidos en suspensión presentes en cada caso. Para las secuencias 3 y 4, las condiciones de operación se mantuvieron acorde con los primeros ensayos, acorde a lo expuesto en la Tabla 4-1 y la Tabla 4-2.

Como se observa en la Tabla 4-5, para el caso del efluente del laboratorio se logró una mejora en la remoción de los contaminantes objetivos, principalmente asociada a la remoción de los metales pesados bajo ambos esquemas de secuenciación. Si bien ninguna de las condiciones evaluadas permite alcanzar una remoción cercana al 100%, si se alcanza un 67% para COT, 56% para Zn, 55% para Cu, 24% para Mn y 50% para Fe bajo la secuencia 3 (Reacción-Filtración-Adsorción). Por su parte, para el caso del efluente de mina se obtienen mejoras más significativas, ya que la remoción de sólidos no solo mejora la etapa reactiva, sino que disminuye la carga contaminante dispuesta para la adsorción. En la Tabla 4-6, se aprecia que la reducción de materia orgánica en la solución alcanza hasta un 78% para la secuencia 3, mientras que los metales pesados son retenidos en diversos porcentajes, todos por encima del 24%.

Tabla 4-5. Remoción de contaminantes bajo los esquemas de secuenciación 3 y 4 para el efluente de laboratorio.

Secuencia	COT (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)
Inicial	140,23	4,57	1,123	4,108	53,861
Reacción-Adsorción	45,79	2,01	0,221	3,12	26,413
Adsorción-Reacción	48,40	2,09	0,112	3,17	48,940

Tabla 4-6. Remoción de contaminantes bajo los esquemas de secuenciación 3 y 4 para el efluente de mina.

Secuencia	COT (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)
Inicial	221,03	4,201	0,904	4,174	86,629
Reacción-Adsorción	48,85	1,38	0,201	1,89	32,34
Adsorción-Reacción	53,78	1,23	0,118	1,59	68,23

Tomando en consideración los resultados encontrados hasta el momento, se realizó una caracterización completa de cada efluente tratado para observar el cambio final no solo sobre los contaminantes objetivos, sino respecto de las consideraciones que la norma asociada estipula. En la **Tabla 4-7** se resume dicha caracterización, de la que se aprecian cambios significativos a los presentados para los efluentes sin tratar (ver Tabla 2-1). De la caracterización se encuentra un cambio apreciable en la carga de materia orgánica, no solo medida como COT, sino como DBO y DQO que está en ambos efluentes por debajo de 100 mg/L, acercándose a una condición más parecida a un agua superficial que a una residual. También se observa como algunos metales pesados desaparecen, tales como el Cr, Pb y Hg, todos de carácter nocivo al ser descargados.

Tabla 4-7. Caracterización de los efluentes tratados respecto de la normatividad vigente asociada (Secuencia Reacción-Adsorción).

Parámetro medido	Unidad	Efluente laboratorio (promedio) ^a	Efluente mina (promedio) ^a	Valor límite ^b
Caudal	L/min	0.52	0.81	-
COT	mg/L	45.59	48.82	-
DBO ₅	mg/L	10.3	54.32	800
DQO	mg/L	90.2	112.2	1500
Aceites y grasas	mg/L	N.D.	N.D.	100
Sólidos sedimentables	mL/L	N.D.	N.D.	-
Sólidos suspendidos	mg/L	N.D.	N.D.	2
pH	-	5.03	5.06	5-9
Conductividad	µS-cm	134	123	-
Fenoles totales	mg/L	N.D.	N.D.	0.20
Oxígeno disuelto	mg/L	4.4	4.0	-
Temperatura	°C	20.1	20.1	30
Al	µg/L	561.3	321.7	10000
Cu	µg/L	220.3	203.4	250
Cr	µg/L	N.D.	N.D.	1000
Hg	µg/L	N.D.	N.D.	20,0
Mn	µg/L	2987	1892	1000
Ni	µg/L	148.0	N.D.	500
Pb	µg/L	N.D.	N.D.	100
Zn	µg/L	1991	1382	2000
Fe	mg/L	26.49	32.34	10.0

^a promedio de la medición de 2 muestras compuestas diferentes.

^b Descarga límite para efluentes residuales industriales, resolución 3957 secretaría de ambiente de Bogotá. N.D.: no detectado.

4.2 Consideraciones económicas del proceso Fenton

Si bien el proceso Fenton resulta sencillo en su aplicación sobre efluentes residuales, es necesario indagar la manera en la cual éste se comporta respecto de la condición económica del tratamiento. Lo anterior es preciso esclarecerlo, ya que el costo de la oxidación se puede tornar alto, en la medida que es una operación dependiente del consumo de reactivos, e incluso dependiente de requerimientos de acondicionamiento previo o posterior a la oxidación, tales como precipitación o filtración. En dicho sentido son escasas las evaluaciones económicas hechas sobre los procesos avanzados de oxidación en general, algunas como las de (Agladze et al, 2007) y (Kommineni et al, 2000), han encontrado resultados divergentes, por un lado, factibilidades económicas del proceso cuando las cantidades a tratar no son demasiado grandes, y por el contrario, pérdidas si es necesario implementar sistemas de gran tamaño. A su vez, (Cortez et al, 2011) presenta una evaluación económica elemental del proceso de la cual solo se puede inferir la tendencia que tienen los costos operacionales, pero no suministra información concluyente sobre la factibilidad del mismo.

Es claro entonces, que son pocos los esfuerzos realizados por evaluar esta componente del tratamiento, debido quizá, a la predisposición de aceptar que no hay manera de hacerlo económicamente viable con pocos ajustes. En especial el caso del PAO proceso Fenton, es uno de los más subestimados, pues pese a la poca inversión energética requerida, se convierte en un proceso intensivo en consumo de reactivos, razón por la cual su eficiencia puede verse comprometida, y pese a sus ventajas frente a otros tratamientos, se ve relegado a posiciones de menor prestigio.

Planteado el panorama de tal manera, los aspectos que se señalan a continuación, buscan imprimirle un nuevo enfoque a las evaluaciones costo – beneficio de los resultados de las investigaciones subsiguientes en el área, dado que parten de resultados comunes de gran variedad de investigaciones, así como del uso interdisciplinar de varias ramas de la ingeniería. De forma general, cada aspecto tendrá un peso diferente al momento de evaluar cada tratamiento, pero guardan relación respecto de su influencia intrínseca sobre el mismo, con lo cual se puede indicar que son un punto de partida razonable para una investigación naciente, no solo respecto del proceso Fenton, sino de otros PAO semejantes.

4.2.1 Aspectos ligados a la naturaleza de los contaminantes

Una de las primeras consideraciones a exponer tiene que ver con el conocimiento previo, pues sin duda la búsqueda de alternativas para descontaminar va encaminada a un objetivo, que en la gran mayoría de los casos es bastante específico. En dicho sentido,

hay dos grandes consideraciones a tener en cuenta, las cuales buscan propiciar un marco inicial para definir las fronteras sobre las cuales el proceso debe trabajar.

Contaminantes Objetivo

Una correcta y pertinente caracterización del efluente a ser tratado, es quizá el paso inicial en el desarrollo de cualquier investigación sobre los PAO; ello permite establecer, a priori, condicionalidades que se presentaran en los pasos siguientes, pues limitan, sesgan, o incluso definen la secuencia operativa de un tratamiento dado.

Por otro lado, conocer profundamente el tipo de contaminantes a tratar va a permitir, a quien desarrolla la investigación, indagar sobre la posibilidad o la necesidad de involucrar en su alcance, el uso de técnicas ajenas y/o complementarias a los PAO, tal como se presenta más adelante. Esto se da, pues en la actualidad hay un conocimiento base bastante robusto sobre los pre y post tratamientos requeridos en los procesos avanzados de oxidación, operaciones que se hacen necesarias en pro de la efectividad de remoción de los contaminantes. Algunos ejemplos de esto son las operaciones de separación de sólidos como la precipitación, centrifugación e incluso la floculación, empleadas en casos sobre los cuales los efluentes cuentan con cargas muy elevadas de sólidos en suspensión, lodos, y otros desperdicios, tal como se emplean en estudios como los de (Badawy & Ali, 2006), (Benatti et al, 2006), (Lee & Shoda, 2008), entre otros.

De tal manera, abordar la caracterización de forma inicial, permite definir no solo sobre cuales contaminantes se va a centrar el tratamiento, sino cuales operaciones previas o posteriores son necesarias para mejorar el desempeño del PAO a emplear. Ello de forma implícita, va definiendo la estructura de costos que tendrá el tratamiento global, pues de ser necesario, costos adicionales se deben cargar al tratamiento global por las etapas adicionales mencionadas.

Conocimiento de la norma vigente asociada

Sin duda y tal como se mencionó inicialmente, el uso de los procesos avanzados de oxidación va encaminado a resolver un problema particular, razón por la cual suele presentarse el hecho de requerir soluciones *ad hoc*; ello debe ir de la mano entonces, con el pleno conocimiento de la normatividad que aplique en cada caso, de forma tal que exista coherencia entre el objetivo del tratamiento, sus propias necesidades y, por supuesto, con la normatividad.

En este aspecto se puede decir que las investigaciones no han sido prolíficas en indagar si los tratamientos propuestos satisfacen o no los criterios de aceptación de cada una de las normas asociadas, dejando de lado una consideración mayor si se piensa que dichos tratamientos son ideados para implementarlos sobre un sistema que los debe cumplir. En efecto, el buen conocimiento de la norma aplicable al efluente en cuestión, no solo da un

indicio sobre el criterio técnico que debe alcanzar el proceso, además da pie a una condición netamente económica, ligada al cumplimiento o no de la misma.

Teniendo en cuenta lo anterior, es posible involucrar dentro de la estructura de costos del tratamiento, el hecho de cumplir o no con la norma. La forma apropiada de hacerlo dependerá de diversos factores, pero de forma general se puede asumir como una función de penalización, cuyo costo individual es la sanción monetaria que se debe asumir por cada litro de agua involucrada al no satisfacer los criterios de la misma. De forma semejante, podrían incluirse factores adicionales tales como el costo generado por los riesgos potenciales ligados no solo al deterioro medioambiental, sino a la salud humana e incluso animal que se dan por la descarga de un efluente contaminado, ya que finalmente es una responsabilidad de quien lo produce el atender a dichos requerimientos de carácter normativo.

De igual manera a lo ocurrido con la caracterización inicial del efluente, el contemplar los parámetros establecidos en la norma vigente, permite complementar el análisis inicial sobre la necesidad o no de pre tratamientos y/o, como se verá más adelante, el uso de combinación de tratamientos de diversa índole. Esto se da ya que, de forma general, las normas son restrictivas y asocian su cumplimiento con la total satisfacción de la misma, lo cual implica que no hay sanciones parciales, sino únicas.

4.2.2 Aspectos ligados a las condiciones operacionales

Establecidas las condiciones mencionadas en el aparte anterior, es prudente continuar el análisis sobre el escenario propio a las características del proceso. En este caso se busca establecer la incidencia que tienen las variables operativas en el costo del proceso, así como esclarecer qué tanta influencia puede tener, al momento de implementar el tratamiento, la cantidad de agua a tratar por unidad de tiempo.

Variables del proceso

En particular para el proceso Fenton las variables de operación pueden agruparse en 4 ó 5 y ellas definen el comportamiento del mismo ante la remoción de los contaminantes objetivos. De igual manera, al fijar dichas variables se está estableciendo otra parte de la estructura de costos del tratamiento, quizá una de las que más peso tiene sobre el costo global, pues como se ha hecho mención, éste es un proceso intensivo en el consumo de reactivos.

Las variables mayoritariamente evaluadas en las investigaciones sobre el proceso Fenton, como se ha mencionado previamente suelen ser:

- Concentración o carga del catalizador (Fe^{+2})
- Concentración inicial de los reactivos y de los contaminantes (H_2O_2 , Contaminantes)
- Tiempo de reacción
- pH de la mezcla reaccionante
- Temperatura de reacción

En dicho sentido, son diversas las formas en las que se presentan los comportamientos de dichas variables, por ejemplo autores como (Bianco et al, 2011), (Kusic et al, 2007), (Ramirez et al, 2005), entre otros, optan por usar las relaciones molares de reactivos y catalizador para evaluar el proceso; por otro lado autores como (Rodrigues et al, 2009) usan diseños experimentales que arrojan resultados individuales por cada variable. En todo caso, sin importar el tipo de información recolectada, un aspecto de relevancia debe ser que dicha información permita correlacionar de alguna forma las variables respecto de la remoción de contaminantes, pues tal herramienta permitirá no solo hacer una evaluación de costos, sino una optimización de los mismos.

En busca de dicho objetivo hay diversas herramientas que permiten resultados acordes a lo propuesto. En primer lugar, cuando se trata de una evaluación sobre un solo contaminante, el camino riguroso debe ser el emplear la ingeniería de las reacciones químicas para determinar la cinética de dicha reacción, la cual envuelve las variables de interés y define la forma en la cual los contaminantes se degradan, como lo hacen (Lucas & Peres, 2009) y (Ramírez et al, 2009). Por otro lado, cuando la evaluación es sobre más de un compuesto, definir la cinética de la reacción se hace exponencialmente más complejo, por lo cual es apropiado acudir a técnicas matemáticas de correlación en las que se evidencia la interacción entre variables junto con la remoción de los contaminantes inmersos. La técnica preferida por la mayoría de los investigadores ha sido el uso de modelos de regresión múltiple de segundo orden, también conocida como metodología de superficie de respuesta; casos como los de (Ramírez et al, 2005), (Benatti et al, 2006), (Rodrigues et al, 2009), (Bianco et al, 2011), entre muchos otros, emplean dicha técnica para medir el comportamiento de sus procesos, así como para optimizar las condiciones de máxima remoción. El conocimiento generado sobre las variables de operación y su influencia en la remoción de contaminantes, servirá para abordar la optimización económica del proceso, la cual se plantea al final del documento.

Tipo de reactivos a emplear

Si bien para investigaciones académicas, el uso de reactivos grado analítico o superiores se presenta como una necesidad permanente, dados los requerimientos de resultados fiables y por la eliminación de posibles interferencias en las reacciones y operaciones

empleadas, debe ser claro que al momento de escalar el proceso, se debe tener en cuenta la calidad de los reactivos a manejar en la aplicación real, pues sería insostenible para cualquier tratamiento, tener que valerse de grandes cantidades de reactivos de alto grado de pureza o tratamiento, más para el proceso Fenton en el cual su consumo es bastante significativo.

En dicho sentido se hace necesario tomar en consideración tal hecho y evaluar la influencia que tienen los reactivos de menor calidad sobre la efectividad del proceso, pues por otro lado, es inherente el efecto que tendrán sobre la estructura de costos global, reduciendo los precios individuales y consecuentemente, el del tratamiento global.

La Tabla 4-8 presenta una recopilación de los costos comparativos para los diferentes reactivos empleados en el proceso Fenton. Como se aprecia, en algunos casos la reducción es bastante significativa y en el caso del Peróxido de Hidrógeno, quien mantiene el costo más elevado por unidad y, a su vez, es uno de los de mayor consumo en el tratamiento, hay reducciones de hasta casi 98% del precio respecto del reactivo grado analítico. Esto lleva a pensar seriamente en la necesidad de experimentar también con reactivos de menor calidad, dados los beneficios económicos que tendría sobre el proceso una vez implementado, identificando su viabilidad desde el punto de vista técnico, dado que reactivos de menor calidad pueden promover interferencias indeseables en el medio de reacción, o pueden incluso tener una eficiencia de remoción menor, que conlleve a un comportamiento diferente sobre las variables de operación.

Tabla 4-8. Costos comparativos de los reactivos empleados en el proceso Fenton.*

Reactivo	Costo unitario (pesos/unidad)			Reducción porcentual respecto G.A.	
	Reactivo Grado Analítico	Reactivo Grado ISO	Reactivo Grado Industrial	Reactivo Grado ISO	Reactivo Grado Industrial
NaOH	84,5 \$/g	75,4 \$/g	65,0 \$/g	10,8	23,1
H ₂ SO ₄	86,3 \$/mL	51,4 \$/mL	50,5 \$/mL	40,4	41,5
Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O	517,4 \$/g	128,5 \$/g	101,2 \$/g	75,2	80,4
H ₂ O ₂ 30%(v/v)	343,4 \$/mL	67,1 \$/mL	5,0 \$/mL	80,4	98,5

* Datos recolectados de las empresas proveedoras del laboratorio ambiental de la CAR, así como por cotización a distribuidores autorizados en Bogotá durante Octubre de 2011.

Carga contaminante a tratar

Otro de los aspectos intrínsecos al proceso que normalmente se deja por fuera de los estudios, está relacionado con la cantidad de agua a tratar, o mejor definida como la carga contaminante (Concentración de contaminantes x caudal efluente), la cual es empleada en la implementación del proceso como parámetro de diseño. En este sentido cabe mencionar la importancia de éste parámetro, pues no se pueden despreciar los efectos de incrementar la escala de trabajo, al pasar de ensayos en laboratorio a pruebas tipo planta piloto o a escala industrial. Fenómenos de transferencia de masa y en menor proporción de transferencia de calor, así como área de contacto, caída de presión, entre otras condiciones, son ajenas al estudio del proceso Fenton asumiendo idealidad en cuanto al escalado del proceso. Esto sin duda conlleva a una visión equivocada al no involucrar, los costos de inversión inicial que ello conlleva, la depreciación y los costos asociados con los mantenimientos de los equipos y los costos de operación adicionales que ello implica.

De esta manera, la viabilidad económica del proceso se ve afectada negativamente al no tener en cuenta en la estructura de costos, las necesidades propias del escalado. Ello incluye un estudio apropiado del tipo y calidad de los materiales de construcción y su disposición dentro de la industria en cuestión. Por su parte debe haber coherencia conceptual entre el tamaño de la planta a implementar y el proceso envuelto en él, pues por aspectos netamente de ingeniería de las reacciones no se puede pretender usar, por ejemplo, tratamientos por lotes en cargas muy grandes, ni procesos continuos donde la carga contaminante es intermitente o pequeña.

4.2.3 Aspectos ligados con el contexto del tratamiento

Finalmente, con base en las consideraciones recopiladas hasta el momento, se hace posible abordar la evaluación económica de una manera más ajustada a la realidad. Para ello, los siguientes aspectos terminan de definir el contexto sobre el cual se enmarca el tratamiento de los efluentes, incorporando particularidades ya mencionadas junto con el uso de conocimientos adicionales de diversa índole, tal como se expone a continuación.

Combinación de tratamientos

Una de las características más repetidas en las conclusiones y recomendaciones de muchos autores, en cuanto al uso de PAO como opción para tratar aguas residuales, es la clara necesidad de hacer del tratamiento de los efluentes un complemento entre estos y otras técnicas más convencionales. (Badawy & Ali, 2006) y (Benatti et al, 2006) por ejemplo, concluyen que los mejores resultados de remoción se obtienen con pre-tratamientos de los efluentes antes de usar sus respectivos PAO, pues de lo contrario, tendrían que invertir una mayor cantidad de reactivos y tiempo para alcanzar niveles semejantes de descontaminación. En algunas otras investigaciones como la de (Cortez et al, 2011) y (Lee & Shoda, 2008) se hace hincapié en la necesidad de complementar

los procesos avanzados de oxidación con tratamientos biológicos que terminen la descontaminación, pues dichos tratamientos por sí solos, tendrían que invertir mucho más tiempo de lo normal. También autores como (Muranaka, 2010) plantean la necesidad de emplear métodos físicos como la adsorción para incrementar la eficiencia de remoción de contaminantes y evitar el exceso de uso de reactivos.

Se podría decir entonces, que hay un consenso general sobre las limitantes de los PAO al momento de implementarlos, pero al mismo tiempo hay una gran variedad de alternativas que pueden llegar a satisfacer los requerimientos tanto técnicos de remoción, así como los de viabilidad económica. Teniendo en cuenta esto, tal como lo propone (San Sebastián et al, 2003), los PAO en la mayoría de los casos, deben tender a convertirse en eficientes pre tratamientos de aquellos convencionales que por sí solos no pueden ser efectivos.

En este punto la principal necesidad es la información, de tal manera que en ésta se integren aspectos como los contaminantes objetivos, la normatividad vigente, las variables de proceso y la carga contaminante, para que producto de ello, se defina una estructura acorde con las necesidades técnicas y económicas, recordando siempre que el óptimo de un proceso no es igual a la suma de los óptimos de sus componentes, sino el producto de la eficiente interacción de los mismos.

Intensificación de procesos

Otra de las herramientas con mayores posibilidades de impactar positivamente el desarrollo de los PAO es la intensificación de procesos, pues encierra en buena medida, la integración sinérgica de los aspectos mencionados hasta el momento. Sin duda que hay procesos más susceptibles de ser intensificados que otros, pero los PAO han demostrado ser adaptables a innumerables condiciones de funcionamiento, luego no deberían ser ajenos a la tendencia de optimizar el uso de recursos para un fin dado.

Solo resta mencionar en este caso, que son múltiples las opciones a tener en cuenta para la intensificación de los PAO, por ejemplo, la intensificación sobre equipos en la cual se busca su multifuncionalidad, o la intensificación de métodos, donde se espera que las operaciones envueltas en el proceso se den en un mismo equipo, o de forma simultánea.

Optimización económica

Por último, el uso de herramientas matemáticas y de ingeniería para optimizar los procesos, son la herramienta que probablemente va ir de la mano con los PAO en los siguientes años, en la búsqueda de convertir los estudios a escala laboratorio en aplicaciones industriales viables desde el punto de vista económico.

Una buena forma de plantear el proceso de optimización es con base en una función de costos, en la cual estén inmersos tantos aspectos como se puedan, de tal manera que reflejen la realidad del proceso a ser implementado. Por otro lado, la función debe estar expuesta de manera que sea fácilmente solucionable, pues no se busca un modelo matemático bastante complejo apegado 100% a nuestras necesidades, sino un esquema que se ajuste según las suposiciones válidas de cada caso. Por supuesto el modelo debe plantearse sujeto a las múltiples restricciones que se derivan del contexto del tratamiento, como lo pueden ser la remoción mínima requerida, el tamaño máximo de reactores o las cantidades mínimas o máximas de reactivos y/o catalizador.

4.3 Evaluación económica del tratamiento

Siguiendo las consideraciones expuestas atrás, respecto de los aspectos económicos del proceso Fenton, la evaluación económica del proceso global se realiza con base en dichos postulados. En primera medida, se debe formular una función de costos en la que se involucren las variables que afectan el costo del proceso, para lo cual se emplea como base, el ajuste de los datos experimentales con el modelo de correlación multivariable de segundo orden detallado en el numeral 2 del documento. Adicionalmente, se incorporan a la función de costos los factores ligados con el costo de la operación de adsorción y demás requerimientos adicionales, en miras de obtener un valor muy cercano a la condición real.

Se debe indicar respecto del modelo de correlación, que dada la gran cantidad de reacciones que se llevan a cabo en el medio, es necesario entender que las múltiples interacciones entre contaminantes y reactivos, hacen imposible formular un modelo que integre fácilmente las variables que afectan la reacción junto con éstos, por ejemplo mediante mecanismos de reacción que lleven a cinéticas independientes para cada tipo de contaminante presente en el medio; lo anterior conlleva a que se prefiera modelar el proceso mediante la medición de una conversión global de los contaminantes, empleando en este caso el parámetro COT como un indicador directo de la concentración de los mismos.

De esa manera, la forma más común de asociar la conversión con las variables que afectan la reacción, tales como el pH, la temperatura, la proporción de reactivos y la cantidad de catalizador, es mediante el uso de un modelo de regresión cuadrático multivariable, el cual permite deducir conjuntamente el comportamiento de cada variable sobre el grado de conversión, al establecer de forma general que:

$$X = f(T_r, pH, Cat, C_R, t) \quad (4-1)$$

Para ello se evalúan las interacciones existentes entre las variables no solo a nivel lineal, sino adicionalmente al cuadrático, de manera que los resultados reflejen apropiadamente

los resultados reales; lo anterior se consigue empleando la metodología de superficies de respuesta en la cual la base es encontrar el nivel o niveles óptimos de un factor sobre una respuesta, ello implica pocos ensayos y un posterior enfoque sobre las variables que más afectan la respuesta, desarrollándose una experimentación secuencial (Melo et al, 2007). Lo anterior resulta en el modelo expuesto en la expresión (2-2), que una vez ajustado a los datos experimentales, permite explicar la variable de respuesta X_{TOC} con el cambio de las variables operacionales hasta en un 94% para el caso de estudio.

Por otra parte, el hecho de implementar un sistema de tratamiento como éste, implica asegurar una serie de condiciones que permitan obtener los resultados esperados, pero al tiempo acarrea una inversión, unos costos de operación relacionados con dichas condiciones, e incluso costos asociados al incumplimiento de la normatividad ligada al vertimiento, por supuesto, debe existir concordancia entre los requerimientos técnicos y los económicos para que el tratamiento propuesto sea viable al momento de una implementación.

Lo anterior hace que el objetivo a buscar, sea una opción factible tanto en lo económico como en lo técnico y para ello se deben relacionar ambas partes apropiadamente; en dicho sentido, el planteamiento que se le da al problema es el de fijar una función de minimización de costos que tenga inmersa las variables que afectan el proceso y afectan la calidad del mismo, es decir, la función objetivo F se define de la forma:

$$\text{Min } F_{\text{costos}} = f(T_r, pH, C_{Fe}, C_{H_2O_2}, V_R, C_O, V, C_{CA}) \quad (4-2)$$

Donde:

F : Función de costos totales del tratamiento

T_r : Temperatura de reacción

pH : pH del medio de reacción

C_{Fe} : Concentración de catalizador en la reacción

$C_{H_2O_2}$: Concentración inicial de H_2O_2

V_R : Volumen del reactor

C_O : Otros factores (penalizaciones, ganancias, consumo de servicios y otros reactivos)

V : Volumen de agua a ser tratada

C_{CA} : Carga de carbón activado

Al mismo tiempo, la función de costos se debe complementar con condiciones tales como cumplir con las exigencias técnicas, por lo cual el problema debe contemplar una serie de restricciones que así lo aseguren, para ello es necesario cumplir como mínimo con los requerimientos expuestos en la Tabla 4-9. Como se aprecia, las primeras restricciones hacen referencia a las expresiones que rigen el sistema, mientras las últimas, a las condiciones limitantes dadas por el contexto del caso particular estudiado.

Tabla 4-9. Restricciones del problema de optimización.

Restricción	Descripción	Tipo restricción
$q_1=V(K_1\ln(\text{pH})+f_1')$	Balance de materia de NaOH	Descripción del sistema $h(x)=0$
$q_2=VK_2C_{\text{Fe}}$	Balance de materia de Fe	Descripción del sistema $h(x)=0$
$q_3=VK_3C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	Balance de materia de H_2O_2	Descripción del sistema $h(x)=0$
$q_4=V\rho C_p(T_r-T_a)$	Balance de energía para el agua tratada	Descripción del sistema $h(x)=0$
$q_5=m_s C_{ps}(T_s-T_i)$	Balance de energía para el agua de servicio	Descripción del sistema $h(x)=0$
$X_{\text{TOC}}=f(T_r, \text{pH}, C_{\text{Fe}}, C_{\text{H}_2\text{O}_2}, t)$	Grado de conversión	Descripción del sistema $h(x)=0$
$V=V_{\text{Tot}}/y$	Volumen agua a tratar y total	Descripción del sistema $h(x)=0$
$q_6=q_4U/\Delta T_{\text{int}}$	Cálculo del área de transferencia	Dimensionamiento $j(x)=0$
$V_R=1,2(V+q_3)$	Volumen del reactor	Dimensionamiento $j(x)=0$
$C_{\text{Fe}} \geq C_{\text{Fe min}}$	Concentración mínima Fe	Condición límite $g(x) \leq 0$
$C_{\text{H}_2\text{O}_2} \geq C_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ min}}$	Concentración mínima H_2O_2	Condición límite $g(x) \leq 0$
$T_r \geq T_{r \text{ min}}$	Temperatura de reacción mínima	Condición límite $g(x) \leq 0$
$\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{min}}$	pH solución mínima	Condición límite $g(x) \leq 0$
$V \geq V_{\text{min}}$	Volumen mínimo de agua a tratar por lote	Condición límite $g(x) \leq 0$
$V_R \leq V_{R \text{ max}}$	Volumen máximo del reactor	Condición límite $g(x) \leq 0$
$X_{\text{min}} \geq X \geq X_{\text{max}}$	Intervalo para la conversión	Condición límite $g(x) \leq 0$

Al llevar las condiciones expuestas a un modelo matemático que las represente, y que al mismo tiempo busque como objetivo reducir el costo total del tratamiento, se obtiene una expresión como la (4-3), en la cual están inmersas las variables operativas del proceso, las cantidades empleadas de reactivos y servicios para llegar a dichas condiciones, los costos de inversión del reactor y recipiente para llevar a cabo la adsorción, y se han incluido costos de penalización por no satisfacer las condiciones estipuladas en la Tabla 4-9.

$$\begin{aligned} \text{Min } F(\underline{x}) = & \left[y \sum_{i=1}^n C_i q_i + \sum_{i=1}^m C_{pi} + \sum_{j=1}^p C_{ej} + C_r V_R + y C_{AC} q_{AC} \right] & (4.3) \\ \text{s. a. } & h(\underline{x}) = 0 \\ & j(\underline{x}) = 0 \\ & g(\underline{x}) \leq 0 \end{aligned}$$

En este caso, se tiene que:

y : Cantidad de lotes realizados en el tiempo, ó tiempo de residencia de un proceso continuo

C_i : Costos individuales o por unidad de las respectivas variables i

q_i : Cantidades empleadas de la variable i en un lote de reacción ó por unidad de tiempo.

C_{pi} : Costos asociadas al cumplimiento o no, de la normatividad asociada

C_r : Costo por unidad de volumen del reactor

V_R : Volumen de reacción.

C_{ej} : Costos asociados con el consumo del servicio j

C_{AC} : Costo de carbón activado por unidad de medida

q_{AC} : Cantidad de carbón activado empleado por lote ó por unidad de tiempo.

$h(x)$: Restricciones debidas a la descripción del sistema (Balances de masa y energía, X_{TOC} , dimensionamiento, etc.)

$j(x)$: Restricciones adicionales (dimensionamiento, escalado, cumplimiento)

$g(h)$: Restricciones de condición límite del sistema

Tal como se puede ver, el problema (4-3) es una optimización mixta entera no lineal (MINLP) en la que se consideran no solo los costos de inversión en el reactor y los costos de operación de la reacción por lotes o de forma continua, sino adicionalmente, los costos que implica incumplir la normativa legal vigente, o por el contrario, la ganancia que se da al recuperar una cantidad de agua dada para un nuevo uso o al evitar una inversión en salud pública. Para poder resolver dicho problema, previamente es necesario establecer el valor de los parámetros de la función de costos, es decir establecer el costo unitario de cada reactivo, así como de cada servicio y los costos de penalización o ganancia que se tendría al cumplir o no, la normatividad asociada. También es preciso definir las condiciones limitantes del tratamiento, con base en las necesidades particulares, así como las limitantes naturales del sistema evaluado.

La Tabla 4-10 presenta los costos estimados para cada componente de la función, establecidos con base en la información recopilada a lo largo del documento. Por su parte la Tabla 4-11 presenta los valores definidos para las restricciones del problema de optimización, establecidos con base en la información recopilada en los apartados 2 y 3 del documento.

Tabla 4-10. Costos individuales asociados a la evaluación económica.

Parámetro	Costo	Parámetro	Costo
C_1 NaOH (pesos/g)	75,4	C_{e2} Agua (pesos/L)	100,0
C_2 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (pesos/g)	128,5	C_r (pesos/L)	25000
C_3 H_2O_2 30% (pesos/mL)	67,1	C_{pi} penalización (pesos/L) ^a	10540
C_4 H_2SO_4 (pesos/mL)	51,4	C_{pi} ahorro (pesos/L) ^b	50,0
C_{AC} C.A. (pesos/g) ^d	5,0	C_{e1} Energía (pesos/BTU)	0,10

^b Respecto a la resolución 3957 de la secretaría de ambiente de Bogotá.

^c Costo promedio de reuso del agua en servicios industriales para Bogotá.

^d Dato extrapolado de la información presentada por (Mejía & Rendón, 2006)

Tabla 4-11. Condiciones de restricción definidas para la evaluación económica.

Parámetro	Valor	Parámetro	Costo
$C_{Fe\ min}$ (mg/L)	5,0	V (L)	400
$C_{H_2O_2\ min}$ (mM)	5,0	$V_{R\ max}$ (L)	100
$T_{r\ min}$ (°C)	17,0	$X_{TOC\ min}$ (%)	20
$T_{r\ max}$ (°C)	70,0	pH_{min}	2,5

Para resolver el problema planteado es necesario emplear un método de optimización global, por lo que se utilizó el software GAMS (General Algebraic Modeling System) en particular la función de solver conocida como BARON, especial para resolver problemas del tipo MINLP. En el anexo E se encuentra detallada la programación realizada para resolver el problema. Una vez se resolvió el problema planteado en (4-3) al usar los criterios de la Tabla 4-10 junto con los de la Tabla 4-11, se encontró una condición operacional en la cual la reacción de oxidación debería llevarse a cabo bajo las siguientes condiciones: $[Fe^{+2}]$: 60 mg/L, $[H_2O_2]_0$: 36.12Mm, T_r : 18.0°C y $pH=2.9$, seguida de un proceso de adsorción a las condiciones establecidas en dicha etapa, es decir: pH : 5.0, T : 20°C, 220 RPM y 120 minutos de tiempo de contacto, empleando 1g CA/100mL de solución.

Bajo este esquema, la remoción de COT que el modelo predice para la oxidación es de 50.0% y con tal remoción en la etapa reactiva, se espera un costo total de 141.123 pesos por día para tratar un volumen de aproximadamente 390L, que es el promedio de descarga esperada a diario por la operación del laboratorio. Adicionalmente, el tratamiento se debe llevar a cabo en 6 lotes de aproximadamente 64L de agua residual, que requieren 23 horas de tiempo total de operación.

Al revisar el resultado encontrado, se puede apreciar que el costo determinado hace referencia a la inversión inicial de un reactor para llevar a cabo la oxidación y posterior adsorción, el cual es amortizado durante un año; también incluye los costos de operación, es decir los insumos y reactivos y por las condiciones encontradas para la reacción, se nota que no es necesario usar un equipo que caliente el efluente en cuestión. Lo anterior además cumple con un requerimiento impuesto en el problema de optimización, en referencia a la penalización por el incumplimiento de la normatividad vigente, en particular asociada a la remoción de materia orgánica, medida como DQO. La cual se estima debe reducirse para que cumpla con los requisitos de la norma. Por tal razón la remoción mínima esperada en término de COT debe ser del 60% para cumplir con tal objetivo.

El resultado establecido, además deja una posibilidad potencial de fijar un valor de ganancia en el caso que el efluente se recupere para un uso secundario, en vez de ser descargado al alcantarillado local. Esto sería posible ya que el agua tratada resulta con características mucho más parecidas a un agua superficial, que una residual, dada la combinación de procesos usados. De poder hacerse, el costo total del tratamiento podría bajar si se incluyen reducciones de costo por el reuso del agua.

Finalmente, el costo comparativo del escenario evaluado, ante el escenario de mejor remoción encontrada, es decir 88.8% para la reacción y una reducción casi hasta el 100% de COT al complementar con la adsorción, resulta ser un 35.9% menor, ya que en dicho caso el costo total ascendería a 191.841 pesos diarios. No obstante de la reducción encontrada, se debe pensar en la manera de hacer buen uso del agua tratada, ya que esta sería la forma de reducir el costo del tratamiento a un punto mucho más manejable. Lo anterior ya que un costo diario de 141.123 pesos continúa siendo elevado para una organización de mediana escala.

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

- Se logró la caracterización inicial y final de cada efluente, tomando como referencia la normatividad vigente asociada.
- La evaluación hecha sobre la etapa reactiva abordó las variables más relevantes del proceso, en ese sentido, se identificó el efecto que cada una tiene sobre la remoción de materia orgánica.
- Respecto del proceso de adsorción, se determinó el comportamiento ideal del material adsorbente evaluado, al establecer las isotermas de adsorción para los contaminantes objetivos.
- El material adsorbente, adicionalmente fue empleado en la remoción de contaminantes, encontrando resultados satisfactorios bajo las condiciones evaluadas.
- Los resultados experimentales encontrados demuestran que el proceso Fenton resulta ser una opción viable para mejorar la calidad de los efluentes residuales recalcitrantes como los estudiados.
- Durante la evaluación con reactivo Fenton se encontró que la máxima remoción encontrada fue de un 88.8% para el efluente de laboratorio, y de un 21.6% para el efluente de mina.
- Al evaluar el proceso de adsorción, se encontró que hay un nivel de remoción sobre los efluentes hasta del 70% para materia orgánica, e incluso cercano al 100% para metales pesados, evidenciando la efectividad del proceso acorde con lo esperado.
- Al integrar los tratamientos evaluados, fue posible definir una secuencia que generara sinergia entre ellos y propendiera por la remoción de los contaminantes, alcanzando niveles de remoción por encima del 60% en términos globales.
- Por otra parte se establecieron las condiciones más importantes, en relación al costo del proceso Fenton y con base en dicho análisis, se realizó una primera aproximación a la evaluación económica del proceso.
- Producto de la evaluación económica, se determinó una condición operacional en la que se obtiene un valor mínimo para el costo del proceso, que cumple con las restricciones establecidas de remoción de contaminantes.
- La evaluación hecha, permitió comparar el escenario de máxima remoción, respecto del escenario de menor costo, encontrando una diferencia cercana al 36% en precio, pero manteniendo un nivel de remoción que permita cumplir la normatividad vigente.

Recomendaciones

- Sería apropiado profundizar la etapa reactiva tomando en consideración los aspectos señalados para la componente económica, de manera que las futuras investigaciones fuesen más apegadas a la realidad del proceso.
- Dado que el estudio es sobre efluentes reales, es conveniente complementar la información recopilada por medio de medidas de COT, con técnicas que permitan tener una información más completa, como por ejemplo al realizar seguimiento de peróxido de hidrógeno, y de tener la capacidad, seguimiento de alguno de los contaminantes presentes en el medio.
- Si bien la preparación del material adsorbente no era una componente principal del trabajo, los resultados preliminares encontrados al respecto, hacen pensar que existe una gran oportunidad de profundizar en dicha preparación, ya que la materia prima puede ser potencialmente fuente de carbón activado no solo para procesos de adsorción, sino como soporte en aplicaciones catalíticas.
- Por otra parte, sería importante investigar sobre la posible reutilización del catalizador (Fe^{+2}), ya que al ser retenido por el carbón activado, existe la posibilidad de buscar la manera de convertir ese residuo, en un catalizador heterogéneo con una significativa cantidad de Fe^{+2} , apta para usarse en procesos Fenton, pero ésta vez heterogéneos.
- Teniendo en cuenta que el fin esperado del estudio es la implementación de un tratamiento, es probable que deba probarse la efectividad del mismo en procesos continuos, para lo cual se deben ajustar no solo las condiciones, sino el propio diseño de experimentos.
- Ya que la secuencia que mejores resultados presentó, debió incluir una etapa intermedia asociada con una filtración, se puede pensar que de forma general el proceso Fenton y de paso la adsorción con carbón activado, se ven beneficiados en la medida que se eliminan del medio interferencias que son difíciles de tratar por si solos, por lo cual sería recomendable abordar las futuras investigaciones desde ese contexto, tomando en consideración que los efluentes reales tienen un comportamiento muy diferente al de las soluciones ideales, y por tanto requieren de mayor tratamiento.
- Como se pudo observar de la evaluación económica, realizar una valoración desde el punto de vista de optimización de los costos resulta en una condición más favorable tanto a la componente técnica, así como la económica, por lo cual se recomienda no apartar de las investigaciones futuras este u otros enfoques similares que acerquen los resultados a una posible implementación.

A. Anexo: Caracterización inicial de efluentes y procedimiento de muestreo

Las tablas A-1 y A-2 recopilan las diferentes muestras que se caracterizaron para los dos efluentes del estudio, de las cuales se presentó en el cuerpo del documento el comportamiento promedio.

Tabla A-1. Caracterización inicial del efluente de laboratorio.

Parámetro	unidad	muestra 1	muestra 2	muestra 3	muestra 4	muestra 5
COT	mg/L	146,32	151,28	155,05	152,12	147,78
DQO	mg/L	672,99	691,62	702,51	687,84	694,43
BDO	mg/L	2,34	3,54	5,99	5,25	4,31
pH		2,43	2,51	2,34	2,49	2,55
Conductividad	mS-cm	1498	1406	1481	1317	1372
Oxígeno disuelto	mg/L	4,31	4,59	5,03	4,81	4,78
Fenoles	mg/L	0,54	0,42	0,48	0,4	0,43
Sólidos Sedimentables	mL/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sólidos Suspendidos	mg/L	177,7	194,8	184,4	199,6	192,9
Aceites y grasas	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hierro	mg/L	3,25	2,08	2,38	1,53	2,01
Aluminio	µg/L	1479	2066	1410	1013	1289
Cobre	µg/L	368,2	234,4	540,6	421,3	402,2
Cromo	µg/L	16,2	7,29	9,48	10,01	8,03
Manganeso	µg/L	1083	1054	1559	984	981
Mercurio	µg/L	99,1	105,3	89,23	115,3	91,4
Niquel	µg/L	402,2	739,7	513,8	506,8	461,4
Plomo	µg/L	5,86	6,45	10,35	7,82	8,95
Zinc	µg/L	1238	2459	4150	2293	2477
Caudal	L/min	0,6	0,54	0,49	0,48	0,51
Temperatura	°C	18	17,9	18,5	18,2	18,1

Tabla A-2. Caracterización inicial del efluente de laboratorio.

Parámetro	unidad	muestra 1	muestra 2	muestra 3	muestra 4	muestra 5
COT	mg/L	218,14	223,65	257,89	246,67	207,43
DQO	mg/L	279,23	314,38	306,03	288,7	312,1
BDO	mg/L	603,12	609,04	612,9	579,4	617,3
pH		5,55	5,53	5,57	5,5	5,59
Conductividad	mS-cm	410	408	425	419	427
Oxígeno disuelto	mg/L	2,6	2,9	3,3	2,6	2,9
Fenoles	mg/L	0,51	0,62	0,59	0,6	0,6
Sólidos Sedimentables	mL/L	4	4	5	4	4
Sólidos Suspendidos	mg/L	310,3	323,2	292,2	303,1	297,3
Aceites y grasas	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hierro	mg/L	13,53	15,93	14,87	15,03	15,55
Aluminio	µg/L	725,9	751,6	699,7	734,9	707,3
Cobre	µg/L	864,4	902,1	845,9	860,9	852,3
Cromo	µg/L	10,89	9,76	12,09	11,67	11,17
Manganeso	µg/L	4003	4056	3864	3967	3911
Mercurio	µg/L	68,14	66,94	51,29	67,98	72,75
Niquel	µg/L	26,09	25,31	21,66	27,81	25,81
Plomo	µg/L	8,19	8,01	8,43	8,08	8,34
Zinc	µg/L	4129	4549	4308	4289	4276
Caudal	L/min	0,94	0,76	0,96	0,71	0,7
Temperatura	°C	17	16,5	17,6	17,9	17,4

Por otra parte, el muestreo de los efluentes se realizó teniendo en cuenta la operación semi-continua de ambos procesos. En el caso del efluente del laboratorio se estimó que la descarga se extiende en promedio desde las 9:30 a.m. hasta las 3:30 p.m. durante los días hábiles de la semana. Al mismo tiempo se encontró que las descargas no son constantes a lo largo del día, con lo cual se decidió realizar un muestreo compuesto a lo largo de las 6 horas de descarga, para poder estimar de mejor manera la composición global del efluente. El muestreo compuesto se fijó cada 30 minutos, al cabo de los cuales se colectaron muestras que fueron preservadas según el requerimiento del análisis a realizar. En todos los casos las muestras se dispusieron a 4°C hasta su composición y posterior análisis, composición que se realizó respecto del caudal calculado en cada submuestra recolectada. La medida de dicho caudal se realizó mediante aforo volumétrico dado el volumen, así como el punto de vertido.

Por su parte en el efluente de mina se encontró que las descargas a pesar de ser continuas, variaban significativamente con el tiempo, siendo incluso casi imperceptibles en algunos periodos del día. En general, se determinó que la mayor descarga se daba en horas de la tarde, entre las 12:45 p.m. y las 5:20 p.m., tiempo en el cual se decidió colectar las muestras para componerlas de la misma manera a lo hecho con el efluente

de laboratorio. Las muestras se dispusieron en neveras con hielo hasta la composición en el sitio de análisis, donde fueron almacenadas a 4°C hasta su análisis.

Cabe resaltar que en ambos casos, las 5 caracterizaciones hechas se realizaron durante un periodo de 2 meses, buscando encontrar significancia en los resultados expuestos, siendo dicho periodo principalmente seco, para el caso de la mina, y un periodo de actividad normal para el caso del laboratorio. A continuación se hace una descripción de cada uno de los sitios de muestreo.

- Efluente de laboratorio

El efluente de laboratorio corresponde a la entrada de la planta de tratamiento del laboratorio ambiental de la CAR (Corporación Autónoma Regional de Cundinamarca), dicho establecimiento está ubicado en la ciudad de Bogotá, en la localidad de Teusaquillo. La principal actividad que allí se desarrolla corresponde al análisis de muestras de agua y aire que provienen de una gran diversidad de fuentes dentro del territorio de la corporación. La planta se encuentra al interior del laboratorio, y su afluente resulta de la captación de todos los desagües que están al interior de la zona de trabajo del laboratorio, es decir los lugares donde se procesan las muestras, así como la captación de una zona de lavado de material y disposición de muestras, que resulta ser la principal contribución a dicha corriente. La planta que en la actualidad existe, consiste en una combinación de tanques en los cuales se lleva a cabo la precipitación y retención de contaminantes por medio de filtros de arena, en la figura A-1 se presenta un esquema general de la planta, en la que se identifica el punto de entrada y a la vez, punto de muestreo para el estudio realizado.

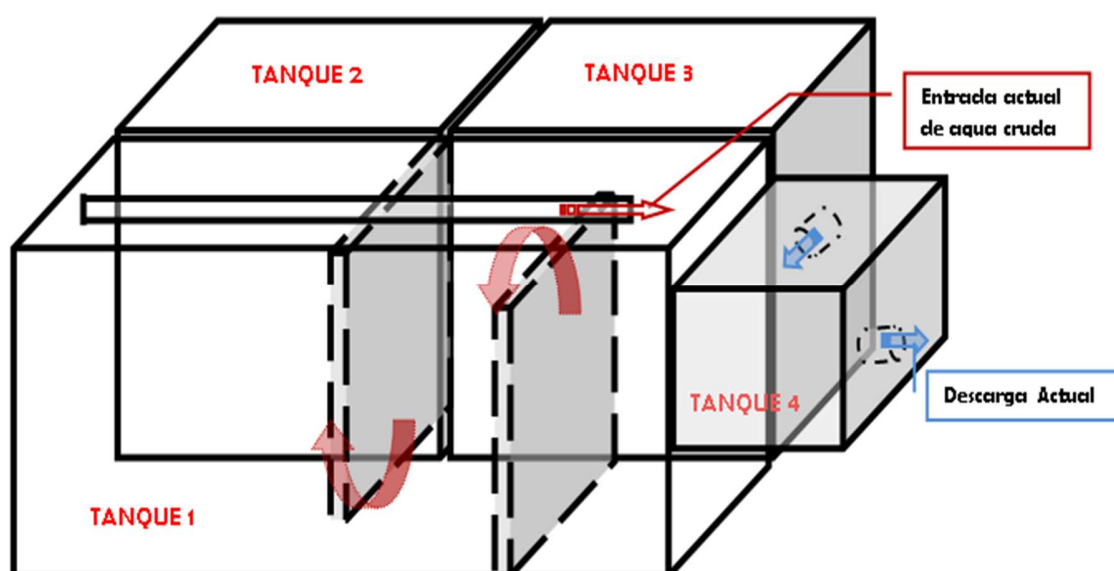


Figura A-1. Esquema de la PTAR del laboratorio y sitio de muestreo.

- Efluente de mina

El efluente de mina corresponde a la unión de dos vertimientos diferentes, con características individuales igualmente disímiles, que resultan siendo más contaminantes al unirse, que lo que serían cada una por separado. Dichos vertimientos se constituyen en primer lugar, por los desechos ocasionados por la extracción de carbón en una mina, y en segundo lugar, por los residuos líquidos derivados de una porcícola adjunta a la mina, los cuales resultan uniéndose aguas abajo antes de ser vertidos al cuerpo de agua que recibe la descarga. En la figura A-2 se presenta un esquema general de la ubicación y condiciones de cada vertimiento, así como el punto en el que se fijó para la colección de las muestras.

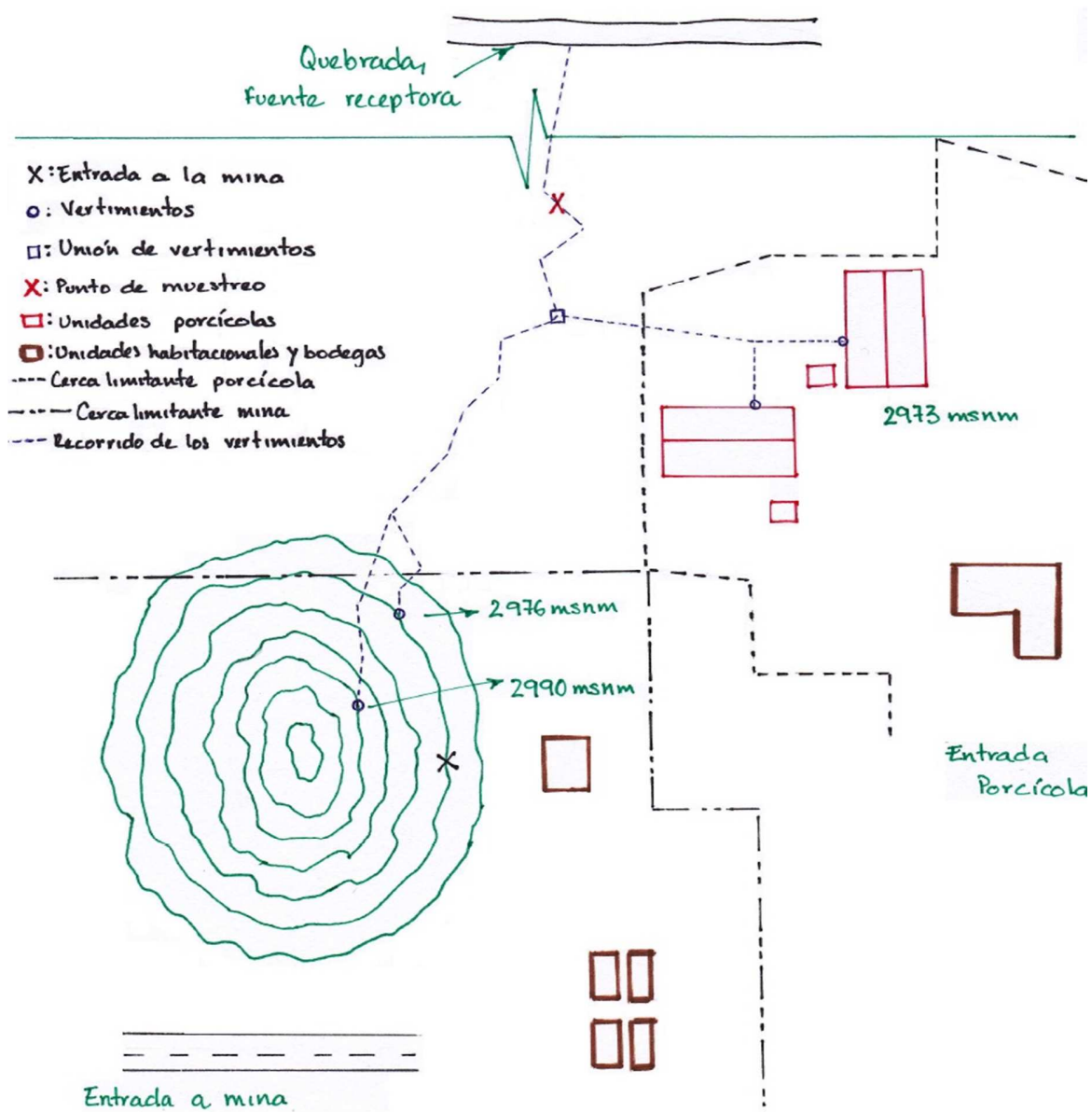


Figura A-2. Esquema de ubicación de los vertimientos asociados al efluente de mina.

Como se aprecia, a una altitud cercana a los 2990 msnm se encuentra el primer vertimiento ligado a la operación de la mina, unos metros más abajo a los 2976 msnm, se ubica un segundo vertimiento, y sobre los 2973 msnm se encuentra el vertimiento de la industria porcícola. Todos ellos confluyen a una corriente que termina sobre un cuerpo de agua a unos metros de distancia. La recolección de muestras se realizó en el punto señalado en rojo, sobre el cual se estima ya hay una mezcla de vertimientos lo suficientemente buena como para ser representativa. Una característica particular encontrada a lo largo de los 2 meses de muestreo, fue el tiempo seco predominante, el cual ocasionó que las canales por las cuales fluyen los vertimientos se llenaran de materia orgánica muerta, y ayudara al represamiento de dichas corrientes. En términos generales lo que esto conlleva, es a una medida de caudal mucho más baja que los promedios anuales para minas pequeñas como la evaluada, que se sitúan por el orden de los 4 L/min, con un máximo de 12 L/min y una descarga mínima de 0.8 L/min tal como la que se encontró en el periodo evaluado. En todo caso la determinación del caudal se realizó por aforo volumétrico, tomando triplicados en cada caso.

El esquema expuesto en la figura A-2 adicionalmente corresponde a una zona ubicada en el departamento de Cundinamarca, en el municipio de Lenguaque, en la vereda Tibita. En este caso la mina de la que se derivan las descargas, así como la porcícola adjunta, son propiedad de particulares de la zona. Para realizar la colección de las muestras fue necesaria la ayuda del personal del laboratorio ambiental de la CAR, de forma que no fuese necesaria la solicitud de permisos adicionales a los pedidos verbalmente al inicio del estudio.

B. Anexo: Datos primarios del estudio

Las siguientes tablas compilan los resultados experimentales realizados en el trabajo. Se puede decir que los siguientes son los datos primarios que complementan las tablas y figuras del cuerpo del documento.

Tabla B-1. Ensayo de variación de temperatura con respecto al tiempo para el efluente del Laboratorio

Temp (°C)	20 °C	30 °C	40 °C	60 °C	80 °C	40°C (duplicado)
tiempo (min)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)
0	135,35	132,66	123,39	128,76	152,20	141,08
10	101,33	76,74	54,73	42,47	38,22	76,90
20	88,50	73,09	50,72	41,64	34,92	70,31
30	85,98	71,00	48,92	41,07	35,64	65,54
40	84,63	70,26	46,53	39,84	30,39	59,34
50	83,37	69,72	44,93	36,55	27,30	53,99
60	82,74	67,10	39,23	34,80	24,03	48,32
70	70,91	62,85	34,03	29,13	17,79	41,97
80	65,76	61,75	33,08	28,97	17,48	38,21
90	63,01	58,48	28,26	27,09	16,93	34,21

Tabla B-2. Ensayo de variación de concentración de peróxido con respecto al tiempo para el efluente del Laboratorio.

Conc H ₂ O ₂	20 mM	30 mM	40 mM	50 mM	60 mM	70 mM
tiempo (min)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)
0	128,9	131,62	127,59	143,24	128,92	143,99
10	108,31	102,93	85,40	98,17	78,86	83,91
20	102,98	94,88	75,00	88,07	63,63	80,35
30	97,38	87,54	71,96	84,52	58,60	76,70
40	92,24	83,84	70,85	78,57	58,41	74,34
50	87,59	81,21	70,30	76,21	56,41	71,39
60	85,17	80,26	69,86	75,58	54,11	69,58
70	79,04	75,62	66,73	70,56	52,52	67,23
80	78,34	73,45	64,04	65,30	49,36	63,59
90	75,24	68,09	60,22	61,90	48,52	59,23

Tabla B-3. Ensayo de variación de pH con respecto al tiempo para el efluente del Laboratorio.

pH	2,0	2,8	3,4	4,0	4,5	5,0	6,0
tiempo (min)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)
0	136,14	147,3	139,26	140,51	140,69	141,98	141,68
10	69,83	101,33	62,45	97,32	96,42	63,69	102,1
20	77,95	88,5	62,43	71,23	86,56	67,83	95,82
30	70,56	85,98	63,33	78,28	73,88	67,23	86,88
40	71,87	84,63	63,42	77,31	76,54	67,96	85,87
50	66,08	83,37	62,16	68,23	62,66	83,78	85,83
60	68,99	82,74	61,72	65,78	61,73	85,82	83,82
70	66,11	70,91	58,85	69,83	58,70	76,88	83,62
80	65,71	65,76	59,65	64,59	62,39	75,87	83,07
90	62,94	60,01	59,02	63,15	64,83	69,83	82,98

Tabla B-4. Ensayo de variación de Fe con respecto al tiempo para el efluente de la mina.

Fe (ppm)	15	30	50	70	90	110	30 (duplicado)
tiempo (min)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)
0	228,85	229,55	230,26	233,03	230,78	230,99	231,89
10	245,74	229,29	229,17	230,17	228,97	228,31	230,08
20	225,07	224,26	220,13	225,68	223,45	221,03	227,34
30	224,36	223,83	219,69	216,43	218,32	217,09	225,50
40	224,19	221,02	218,54	211,35	210,90	214,87	222,54
50	223,09	218,33	216,17	207,91	205,21	209,56	217,56
60	222,42	217,86	214,83	202,21	202,37	208,49	213,65
70	221,20	213,38	212,02	198,35	198,64	207,70	209,02
80	218,87	205,75	207,26	194,21	195,34	196,44	203,34
90	215,57	194,06	203,94	189,03	193,57	196,22	196,87
100	213,83	188,86	195,02	185,09	190,60	193,66	191,43

Tabla B-5. Ensayo de variación de concentración de peróxido con respecto al tiempo para el efluente de mina

H ₂ O ₂ (mM)	20	30	40	55	65	75	55 (duplicado)
tiempo (min)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)
0	231,67	232,35	231,39	233,03	232,37	230,56	231,67
10	230,09	230,55	227,45	230,17	225,68	227,16	229,84
20	229,34	228,93	225,67	225,68	220,29	220,87	225,41
30	229,02	227,08	225,51	216,43	216,58	216,88	221,89
40	228,56	226,28	221,92	211,35	217,29	210,19	222,93
50	227,81	225,09	219,84	207,91	210,68	207,01	217,31
60	225,43	223,32	220,23	202,21	202,29	203,88	210,07
70	223,21	223,88	217,01	198,35	197,83	199,88	204,21
80	222,90	221,34	212,93	194,21	192,29	195,09	196,95
90	223,09	222,01	205,31	189,03	187,19	195,51	190,56
100	221,21	219,89	202,23	185,09	182,19	192,02	187,09

Tabla B-6. Ensayo de variación de pH con respecto al tiempo para el efluente de mina.

pH	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
tiempo (min)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)
0	226,81	233,03	231,65	233,68	229,07	229,19
10	226,59	230,17	228,41	233,10	226,28	228,29
20	221,86	225,68	224,03	229,99	225,83	227,44
30	221,61	216,43	224,27	225,00	224,60	225,78
40	218,42	211,35	221,84	227,34	-	220,54
50	-	207,91	217,67	222,04	224,41	223,96
60	214,98	202,21	216,81	219,97	222,92	219,28
70	214,66	198,35	211,85	217,73	221,77	218,09
80	212,32	194,21	205,8	215,32	219,16	218,32
90	211,36	189,03	207,67	211,92	217,99	217,79
100	210,24	185,09	198,46	205,04	217,18	216,87

Tabla B-7. Ensayos adicionales para correlacionar con el modelo matemático.

Ensayo	1	2	3	4
tiempo (min)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)
0	225,32	226,50	224,32	227,43
10	226,34	224,09	220,23	228,03
20	222,13	220,87	216,09	223,04
30	217,32	219,90	214,83	218,91
40	215,01	215,45	209,74	214,47
50	210,28	210,34	201,78	210,25
60	205,32	207,35	195,92	207,70
70	203,21	202,34	190,37	206,94
80	196,91	195,89	186,93	201,83
90	193,03	191,61	182,03	197,20
100	189,57	184,51	178,17	194,62

Tabla B-8. Ensayos de robustez de la oxidación para el efluente de mina.

Ensayo	Normal	sin sol + Fe ⁺²	Sin sol-Sin Fe ⁺²	Solo Sólidos
tiempo (min)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)	COT (mg/L)
0	232,37	153,98	156,87	234,20
10	225,68	124,87	151,09	230,21
20	220,29	118,99	148,34	227,84
30	216,58	114,92	143,52	224,03
40	217,29	110,02	138,39	221,45
50	210,68	103,21	135,34	217,30
60	202,29	95,65	133,23	215,86
70	197,83	89,04	131,76	212,43
80	192,29	86,31	128,91	208,43
90	187,19	84,23	126,01	206,02
100	182,19	83,39	125,24	205,32

Tabla B-9. Ensayos de consumo de peróxido en el efluente de mina.

Ensayo	Normal	sin sol + Fe ⁺²	Sin sol-Sin Fe ⁺²	Solo Sólidos
tiempo (min)	mM	mM	mM	mM
0	64,24	63,05	65,22	65,56
10	53,21	49,11	56,73	60,01
20	47,42	35,01	48,45	54,76
30	40,83	25,19	36,90	51,32
40	34,12	10,20	27,41	48,01
50	26,13	4,14	22,14	43,72
60	19,54	2,13	18,34	37,57
70	12,01	1,03	15,09	31,32
80	7,45	0,00	11,37	27,09
90	4,21	0,00	10,23	24,51
100	3,99	0,00	9,98	22,35

Tabla B-10. Isotermas de adsorción para Hierro.

Hierro CA ₁			Hierro CA ₂		
C.A. (g)	Conc (mg/L)	% adsorbido	C.A. (g)	Conc (mg/L)	% adsorbido
0,000	44,4	0,00	0,000	44,40	0,00
0,106	38,3	13,74	0,100	28,49	35,83
0,199	35,02	21,13	0,199	22,04	50,36
0,402	30,87	30,47	0,401	13,43	69,75
0,549	28,34	36,17	0,553	10,00	77,48
0,700	26,61	40,07	0,701	7,50	83,11
0,999	23,7	46,62	1,000	4,38	90,14

Tabla B-11. Isotermas de adsorción para Zinc.

Zinc CA ₁			Zinc CA ₂		
C.A. (g)	Conc (mg/L)	% adsorbido	C.A. (g)	Conc (mg/L)	% adsorbido
0,000	26,81	0,00	0,000	26,81	0,00
0,101	26,70	0,41	0,100	21,51	19,77
0,200	26,46	1,31	0,200	19,92	25,70
0,399	26,09	2,69	0,401	18,45	31,18
0,549	25,86	3,54	0,553	17,69	34,02
0,701	25,21	5,97	0,702	16,78	37,41
1,002	23,72	11,53	1,020	15,86	40,84

Tabla B-12. Isotermas de adsorción para Cobre.

Cobre CA ₁			Cobre CA ₂		
C.A. (g)	Conc (mg/L)	% adsorbido	C.A. (g)	Conc (mg/L)	% adsorbido
0,000	24,08	0,00	0,000	24,08	0,00
0,099	19,40	27,639	0,100	17,54	34,58
0,200	18,23	32,003	0,199	13,86	48,30
0,399	17,32	35,397	0,399	10,00	62,70
0,550	16,86	37,113	0,551	8,67	67,66
0,699	16,50	38,456	0,700	6,88	74,34
1,004	15,86	40,843	0,999	4,50	83,22

Tabla B-13. Isotermas de adsorción para Manganeso.

Manganeso CA ₁			Manganeso CA ₂		
C.A. (g)	Conc (mg/L)	% adsorbido	C.A. (g)	Conc (mg/L)	% adsorbido
0,000	25,11	0,000	0,000	25,11	0,00
0,100	24,51	2,389	0,102	23,50	6,41
0,203	24,02	4,341	0,199	22,62	9,92
0,402	23,48	6,491	0,399	21,77	13,30
0,553	23,32	7,129	0,549	21,37	14,89
0,702	22,89	8,841	0,701	21,04	16,21
1,010	22,41	10,753	0,998	20,29	19,20

Tabla B-14. Isotermas de adsorción para COT.

COT CA ₁			COT CA ₂		
C.A. (g)	Conc (mg/L)	% adsorbido	C.A. (g)	Conc (mg/L)	% adsorbido
0,000	243,06	0,00	0,000	243,06	0,00
0,101	221,87	8,72	0,101	190,10	21,79
0,200	206,41	15,08	0,200	150,94	37,90
0,399	178,40	26,60	0,399	114,10	53,06
0,551	167,20	31,21	0,549	95,90	60,54
0,701	153,60	36,81	0,701	84,90	65,07
0,999	135,40	44,29	0,999	63,50	73,87

Tabla B-15. Efecto del pH en la remoción de los diferentes contaminantes

pH	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	[Fe] _{inicial}
Hierro (mg/L)	33,92	31,77	28,34	0,00	0,00	41,01
%Rem	17,29	22,53	30,89	100,00	100,00	-
pH	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	[Zn] _{inicial}
Zinc (mg/L)	24,98	24,22	24,50	5,86	1,59	25,42
%Rem	1,73	4,72	3,62	76,95	93,75	-
pH	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	[Cu] _{inicial}
Cobre (mg/L)	21,35	17,66	16,86	15,00	0,00	23,22
%Rem	8,05	23,94	27,39	35,40	100,00	-
pH	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	[Mn] _{inicial}
Manganeso (mg/L)	26,67	26,64	25,32	20,55	12,33	27,28
%Rem	2,24	2,35	7,18	24,67	54,80	-
pH	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	[COT] _{inicial}
COT (mg/L)	181,66	164,11	167,12	218,12	215,67	242,48
%Rem	25,08	32,32	31,08	10,05	11,06	-

Tabla B-16. Perfil de remoción a condición normal para el efluente del Laboratorio.

t (min)	COT (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)
0	135,920	4,666	1,076	3,950	3,995
20	118,300	3,724	0,321	3,715	0,317
40	112,800	3,525	0,239	3,580	0,185
60	111,990	3,203	0,173	3,407	0,157
80	111,150	3,099	0,132	3,358	0,127
100	110,960	2,824	0,107	3,351	0,118
120	110,140	2,588	0,087	3,327	0,111
140	109,400	2,495	0,073	3,322	0,106
170	109,070	2,327	0,048	3,180	0,090
200	108,960	2,194	0,042	3,160	0,089
240	108,450	2,051	0,038	3,047	0,081

Tabla B-17. Perfil de remoción a condición normal para el efluente de la Mina.

t (min)	COT (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)
0	180,610	4,309	0,870	4,035	15,134
20	61,690	2,061	0,195	2,047	0,175
40	61,600	1,993	0,178	1,980	0,151
60	60,710	1,851	0,164	1,916	0,131
80	59,760	1,830	0,159	1,798	0,130
100	58,990	1,667	0,150	1,791	0,098
120	57,810	1,609	0,147	1,765	0,076
140	57,100	1,469	0,135	1,640	0,070
170	56,470	1,342	0,134	1,580	0,062
200	56,450	1,303	0,131	1,527	0,054
240	54,840	1,204	0,119	1,517	0,011

Tabla B-18. Perfil de remoción a condición de reactivos de oxidación para efluente del Laboratorio.

t (min)	COT (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)
0	140,230	4,570	1,123	4,108	53,861
20	136,430	4,424	0,621	4,015	48,311
40	132,810	4,222	0,539	3,856	46,982
60	127,790	4,001	0,473	3,707	43,201
80	125,300	3,929	0,432	3,589	41,020
100	123,620	3,824	0,407	3,521	39,759
120	121,410	3,573	0,408	3,508	38,034
140	119,620	3,405	0,407	3,485	37,592
170	117,410	3,221	0,405	3,443	36,159
200	115,410	3,294	0,404	3,461	35,034
240	114,490	3,201	0,404	3,407	34,992

Tabla B-19. Perfil de remoción a condición de reactivos de oxidación para efluente de la Mina.

t (min)	COT (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)
0	221,030	4,201	0,904	4,174	86,629
20	203,240	4,073	0,595	3,071	77,831
40	196,230	3,939	0,531	2,998	70,023
60	183,310	3,812	0,564	2,843	64,087
80	171,210	3,831	0,509	2,786	55,980
100	163,320	3,675	0,485	2,791	50,892
120	154,450	3,608	0,470	2,753	46,734
140	143,020	3,539	0,425	2,746	39,342
170	135,240	3,423	0,401	2,708	34,231
200	126,980	3,331	0,391	2,672	31,145
240	115,310	3,240	0,389	2,657	30,422

C. Anexo: Datos asociados a la validación de la técnica de COT

Las siguientes tablas resumen el proceso previo de validación realizado para la técnica de medición de COT por combustión a alta temperatura e IR. Se presentan los ensayos asociados a los parámetros de validación de repetibilidad, límite de cuantificación y recuperación sobre agua residual.

Tabla C-1. Repetibilidad con estándares para carbono total (CT).

Ensayo	Std 10 ppm	Std 50 ppm	Std ppm
1	10,64	52,27	90,90
2	11,01	52,23	82,12
3	10,82	52,54	82,48
4	10,86	53,27	90,67
5	10,56	53,16	81,80
6	10,75	53,12	91,39
7	10,24	45,93	83,44
8	10,77	53,35	92,94
9	10,79	52,99	93,80
10	10,83	45,84	83,33
11	10,84	53,32	82,98
12	10,61	45,78	92,24
X	10,771	51,15	87,341
%CV	1,189	6,293	5,663
%Error	7,709	2,3	2,955
n	12	12	12

Tabla C-2. Repetibilidad con estándares para Carbono Inorgánico (CI)

Ensayo	Std 1 ppm	Std 4 ppm	Std 8 ppm
1	1,03	3,87	8,12
2	1,01	3,81	8,05
3	1,00	3,76	8,21
4	1,04	3,85	7,94
5	1,01	3,88	8,04
6	0,97	3,85	8,01
7	1,02	3,92	8,09
8	0,99	3,86	8,05
9	1,03	3,95	7,95
10	1,02	3,93	8,10
11	1,02	3,92	8,04
12	0,99	3,97	8,16
x	1,011	3,881	8,063
%CV	1,999	1,56	0,978
%Error	1,083	2,979	0,792
n	12	12	12

Tabla C-3. Recuperación sobre matriz de agua residual en COT.

Ensayo	Residual 1 (ppm)		Residual 2 (ppm)	
1	Adición	57	Adición	40
2	69,04	126,85	-	79,09
3	70,74	126,87	43,50	78,14
4	70,95	125,75	42,68	80,85
5	69,40	126,21	42,48	80,93
6	69,37	126,06	41,58	81,12
7	68,85	125,31	41,47	79,65
8	67,67	124,98	39,99	80,18
9	67,13	124,64	39,79	79,62
10	67,44	125,22	39,60	79,45
11	67,14	124,88	38,18	78,87
12	70,06	124,43	38,76	78,77
13	71,03	124,39	-	-
X	69,068	125,466	40,803	79,697
%Error	2,116	0,699	4,388	1,224
n	12	12	10	11
Recuperación	98,94		97.24	

Para la determinación de los límites de cuantificación se emplearon estándares de baja concentración y se realizaron diversas corridas de forma que se estableciese el valor más bajo que cumple con el criterio expuesto de no sobrepasar el 5% de error, así como el 5% de CV. En el caso de CT el resultado se obtuvo en 3mg/L, mientras que en IC se obtuvo en 1 mg/L.

Tabla C-4. Límite de Cuantificación del Método (LCM) para CT.

Ensayo	Std 3 ppm	Std 4 ppm	Std 5 ppm	Std 6 ppm
1	2,94	4,21	5,40	6,28
2	2,84	4,11	5,26	6,20
3	2,93	4,06	5,31	6,11
4	2,96	4,03	5,34	6,56
5	2,82	4,04	4,96	6,11
6	2,86	4,02	4,81	6,33
7	3,07	4,14	4,80	6,34
8	2,83	4,22	4,75	6,46
9	2,92	4,29	4,62	6,15
10	2,95	4,36	4,64	6,33
11	3,02	4,09	4,76	6,00
x	2,92	4,14	4,97	6,26
%CV	2,729	2,735	6,038	2,648
%Error	2,606	3,568	0,636	4,348
n	11	11	11	11

Tabla C-5. Límite de Cuantificación del Método (LCM) para Cl.

Ensayo	Std 0.5 ppm	Std 1 ppm
1	0,47	1,15
2	0,54	1,01
3	0,5	1,1
4	0,54	1,05
5	0,51	1,04
6	0,53	1,06
7	-	1,04
8	0,6	1,09
9	0,46	1,11
10	0,45	1,02
11	0,52	1,07
x	0,512	1,067
%CV	8,773	3,93
%Error	2,4	6,73
n	10	11

D. Anexo: Ajuste de isothermas de adsorción para los carbones activados

Las siguientes tablas recopilan la información y los cálculos, realizados para ajustar los datos de las isothermas de adsorción para cada contaminante. Todas siguiendo el modelo de Freundlich para fase líquida. En la parte final del anexo se presentan las gráficas de regresión, con su respectivo coeficiente de correlación.

Tabla D-1. Ajuste para Hierro CA₁.

X (mg)	Ce (mg/L)	m (g)	X/m	Log (X/m)	Log (Ce)
0,610	38,30	0,106	5,7547	0,760024	1,58320
0,938	35,02	0,199	4,7136	0,673350	1,54432
1,353	30,87	0,402	3,3657	0,527072	1,48954
1,606	28,34	0,549	2,9253	0,466173	1,45240
1,779	26,61	0,700	2,5414	0,405078	1,42504
2,070	23,70	0,999	2,0721	0,316405	1,37475

Tabla D-2. Ajuste para Hierro CA₂.

X (mg)	Ce (mg/L)	m (g)	X/m	Log (X/m)	Log (Ce)
1,591	28,49	0,100	15,910	1,201670	1,45469
2,236	22,04	0,199	11,236	1,050619	1,34321
3,097	13,43	0,401	7,7232	0,887797	1,12808
3,44	10,00	0,553	6,2206	0,793833	1,00000
3,69	7,50	0,701	5,2639	0,721308	0,87506
4,002	4,38	1,000	4,0020	0,602277	0,64147

Tabla D-3. Ajuste para Zinc CA₁.

X (mg)	Ce (mg/L)	m (g)	X/m	Log (X/m)	Log (Ce)
0,011	26,70	0,1010	0,1089	1,2017	1,4265
0,035	26,46	0,2000	0,1750	1,0506	1,4226
0,072	26,09	0,3990	0,1805	0,8878	1,4165
0,101	25,8	0,5490	0,1840	0,7938	1,4116
0,14	25,41	0,7010	0,1997	0,7213	1,4050
0,191	24,9	1,0020	0,1906	0,6023	1,3962

Tabla D-4. Ajuste para Zinc CA₂.

X (mg)	Ce (mg/L)	m (g)	X/m	Log (X/m)	Log (Ce)
0,53	21,51	0,1000	5,3000	0,7243	1,3326
0,689	19,92	0,2000	3,4450	0,5372	1,2993
0,836	18,45	0,4010	2,0848	0,3191	1,2660
0,912	17,69	0,5530	1,6492	0,2173	1,2477
1,003	16,78	0,7020	1,4288	0,1550	1,2248
1,095	15,86	1,0200	1,0735	0,0308	1,2003

Tabla D-5. Ajuste para Cobre CA₁.

X (mg)	Ce (mg/L)	m (g)	X/m	Log (X/m)	Log (Ce)
0,468	19,40	0,0990	4,7273	0,6746	1,2878
0,585	18,23	0,2000	2,9250	0,4661	1,2608
0,676	17,32	0,3993	1,6930	0,2286	1,2385
0,722	16,86	0,5500	1,3127	0,1182	1,2269
0,758	16,50	0,6990	1,0844	0,0352	1,2175
0,822	15,86	1,0040	0,8187	-0,0869	1,2003

Tabla D-6. Ajuste para Cobre CA₂.

X (mg)	Ce (mg/L)	m (g)	X/m	Log (X/m)	Log (Ce)
0,654	17,54	0,1000	6,5400	0,8156	1,2440
1,022	13,86	0,1990	5,1357	0,7106	1,1418
1,408	10,00	0,3990	3,5288	0,5476	1,0000
1,541	8,67	0,5510	2,7967	0,4467	0,9380
1,72	6,88	0,7000	2,4571	0,3904	0,8376
1,958	4,50	0,9990	1,9600	0,2922	0,6532

Tabla D-7. Ajuste para Manganeso CA₁.

X (mg)	Ce (mg/L)	m (g)	X/m	Log (X/m)	Log (Ce)
21,855	24,51	0,1010	216,39	2,3352	1,3893
21,904	24,02	0,2000	109,52	2,0395	1,3806
21,958	23,48	0,3990	55,033	1,7406	1,3707
21,974	23,32	0,5510	39,880	1,6008	1,3677
22,017	22,89	0,7010	31,408	1,4970	1,3596
22,065	22,41	0,9990	22,087	1,3441	1,3504

Tabla D-8. Ajuste para Manganeso CA₂.

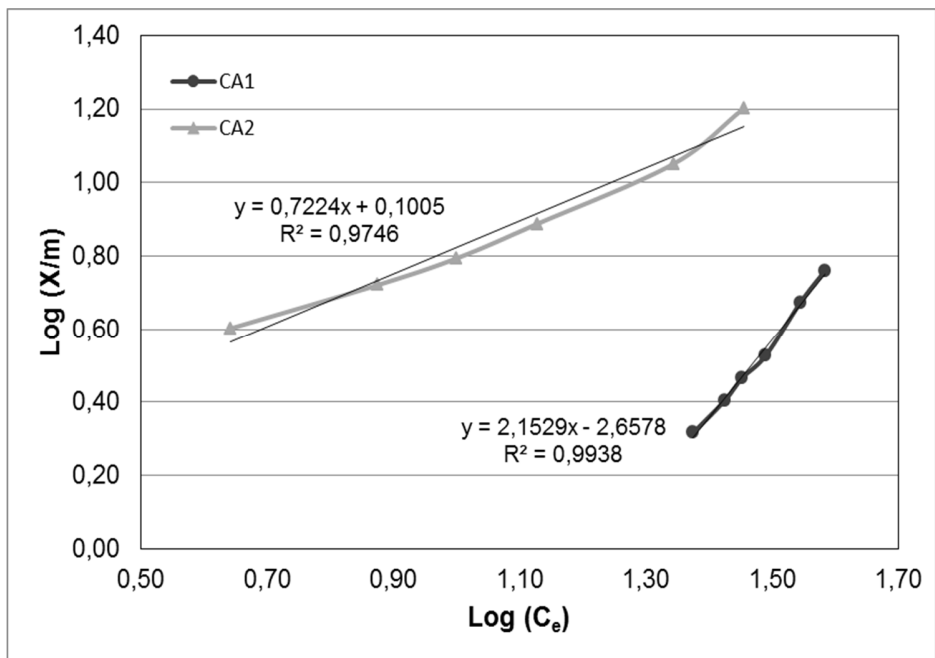
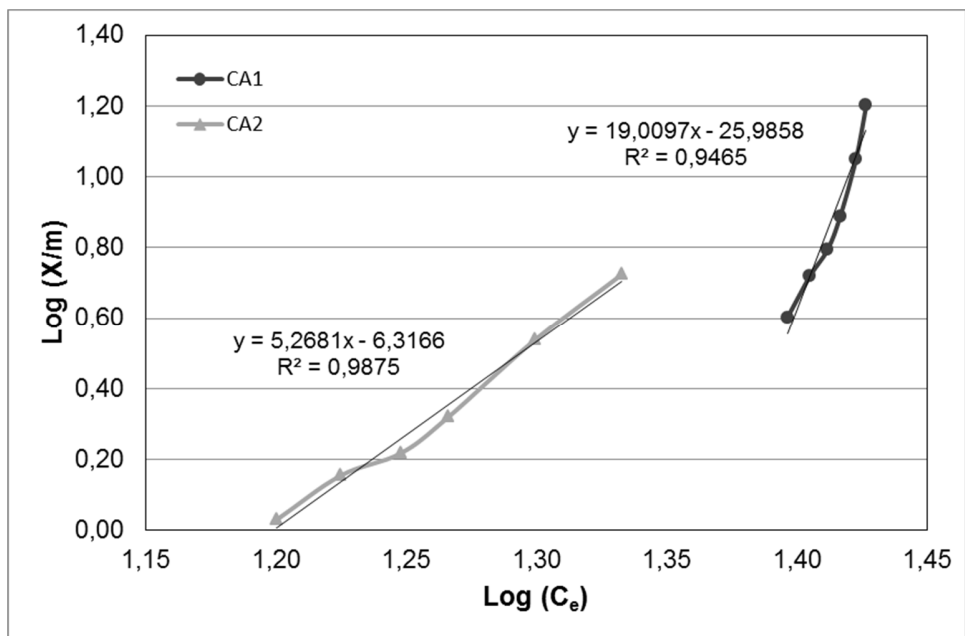
X (mg)	Ce (mg/L)	m (g)	X/m	Log (X/m)	Log (Ce)
21,956	23,50	0,1010	217,39	2,3372	1,3711
22,044	22,62	0,2000	110,22	2,0423	1,3545
22,129	21,77	0,3990	55,461	1,7440	1,3379
22,169	21,37	0,5490	40,381	1,6062	1,3298
22,202	21,04	0,7010	31,672	1,5007	1,3230
22,277	20,29	0,9990	22,299	1,3483	1,3073

Tabla D-9. Ajuste para COT CA₁.

X (mg)	Ce (mg/L)	m (g)	X/m	Log (X/m)	Log (Ce)
2,119	221,87	0,1010	20,980	1,3218	2,3461
3,665	206,41	0,2000	18,325	1,2630	2,3147
6,466	178,40	0,3990	16,206	1,2097	2,2514
7,586	167,20	0,5510	13,768	1,1389	2,2232
8,946	153,60	0,7010	12,762	1,1059	2,1864
10,766	135,40	0,9990	10,777	1,0325	2,1316

Tabla D-10. Ajuste para COT CA₂.

X (mg)	Ce (mg/L)	m (g)	X/m	Log (X/m)	Log (Ce)
5,296	190,10	0,1010	52,436	1,7196	2,2790
9,212	150,94	0,2000	46,060	1,6633	2,1788
12,896	114,10	0,3990	32,321	1,5095	2,0573
14,716	95,90	0,5490	26,805	1,4282	1,9818
15,816	84,90	0,7010	22,562	1,3534	1,9289
17,956	63,50	0,9990	17,974	1,2546	1,8028

Figura D-1. Gráfica de ajuste para Hierro con CA₁ y CA₂.Figura D-2. Gráfica de ajuste para Zinc con CA₁ y CA₂.

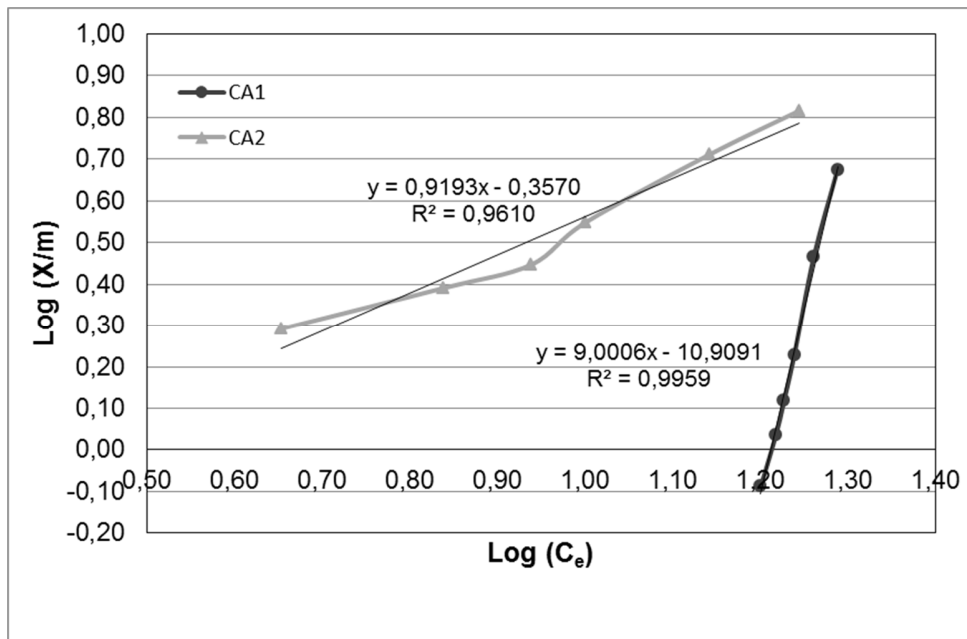


Figura D-3. Gráfica de ajuste para Cobre con CA₁ y CA₂.

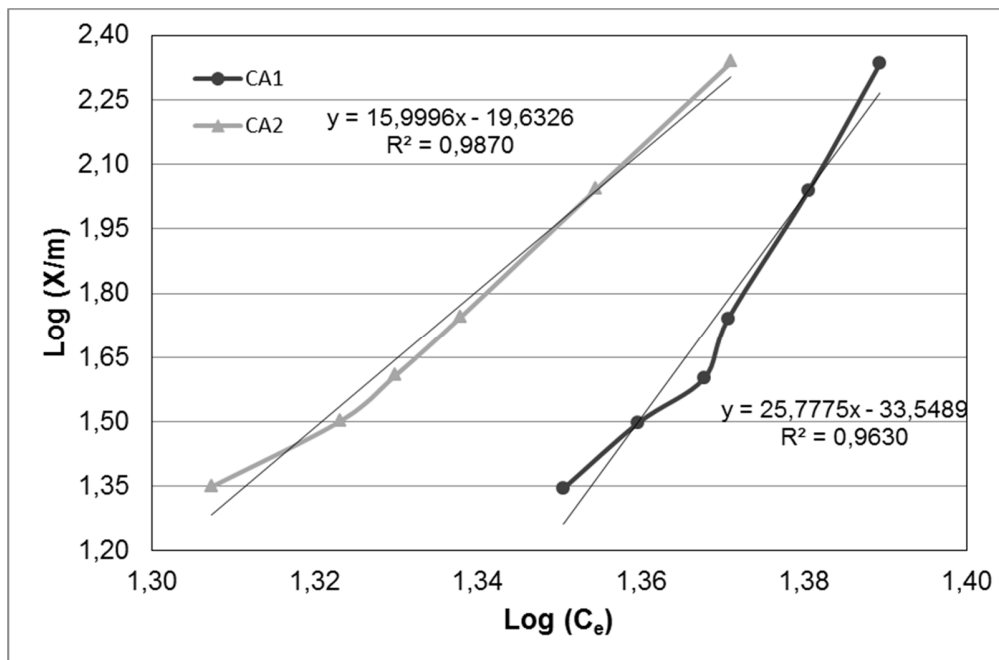
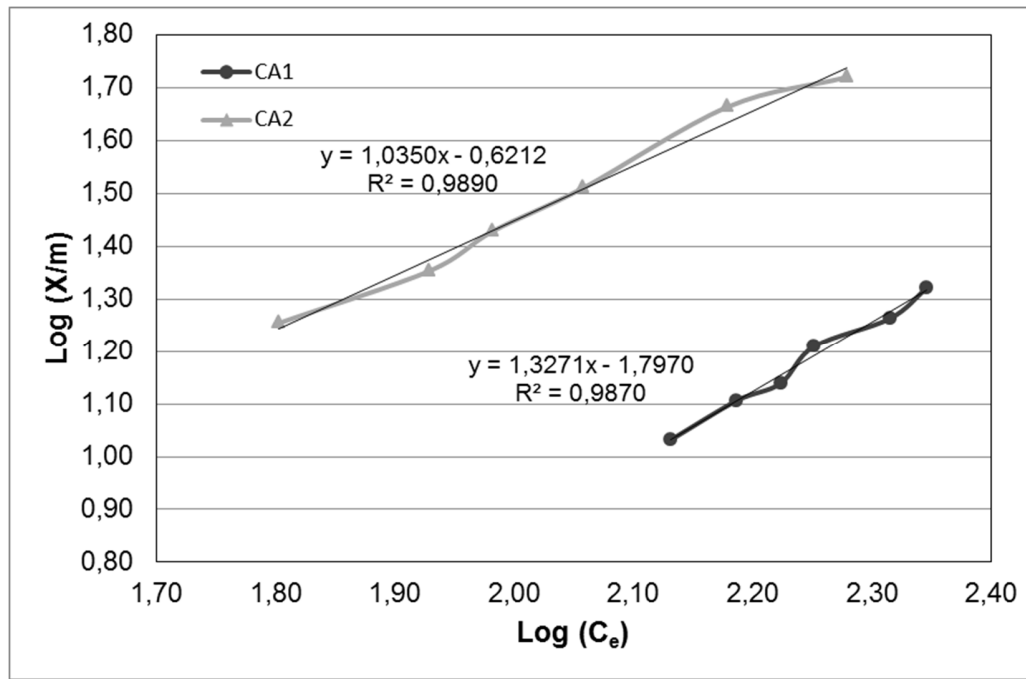


Figura D-4. Gráfica de ajuste para Manganeso con CA₁ y CA₂.

Figura D-5. Gráfica de ajuste para COT con CA₁ y CA₂.

E. Anexo: Ajuste del modelo matemático y evaluación económica

En este anexo se presentan los datos, así como la programación empleada para ajustar el comportamiento de la reacción de oxidación a un modelo de segundo orden polinomial multivariable, y de la misma manera se expone como ese modelo se introduce dentro de la evaluación económica para el caso del efluente de laboratorio.

En primer lugar, el ajuste de los datos se realizó mediante programación con el software GAMS empleando la expresión (2-2). Las siguientes líneas resumen la correlación de los datos, que produce los resultados presentados en el capítulo 2.

1 **Ajuste de datos experimentales etapa de reacción*

2 *set i datos medidos i/1*22/*

3 *set k variable medida k/1*4/*

4 *set j parámetros a ajustar ind/1*1/*

5 ;

6 *parameters*

7 *X(i) Conversión en la medida i*

8 /

9 1 46.12

10 2 47.29

11 3 53.45

12 4 56.79

13 5 52.86

14 6 53.10

15 7 53.92

16 8 55.92

17 9 77.10

18 10 78.96

19 11 88.79

19 12 41.63

20 13 48.27

21 14 52.80

22 15 62.36

23 16 58.87

24 17 53.77

25 18 57.62

26 19 55.06
 27 20 53.92
 28 21 50.82
 29 22 41.43

30 /

31 ;

32 * 1:concentración de Fe, 2:Concentración de peróxido, 3:temperatura, 4:pH

33 Table

34 $V(i,k)$ datos de las variables k en cada ensayo i

35	1	2	3	4
36 1	15	50	20	2.8
37 2	30	50	20	2.8
38 3	45	50	20	2.8
39 4	50	50	20	2.8
40 5	60	50	20	2.8
41 6	80	50	20	2.8
42 7	100	50	20	2.8
43 8	50	50	30	2.8
44 9	50	50	40	2.8
45 10	50	50	60	2.8
46 11	50	50	80	2.8
47 12	50	20	20	2.8
48 13	50	30	20	2.8
49 14	50	40	20	2.8
50 15	50	60	20	2.8
51 16	50	70	20	2.8
52 17	50	50	20	2.0
53 18	50	50	20	3.4
54 19	50	50	20	4.0
55 20	50	50	20	4.5
56 21	50	50	20	5.0
57 22	50	50	20	6.0

58 ;

59

60 variables

61

62 $A1(j)$ parámetros j a ser ajustados independiente

63 $A2(k)$ parámetros k a ser ajustados lineales

64 $A3(k)$ parámetros k a ser ajustados cuadráticos

65 $A4(k)$ parámetros k a ser ajustados 4

66 $A5(k)$ parámetros k a ser ajustados 3

67 $A6(k)$ parámetros k a ser ajustados 2

68 $Xcal1(i)$ conversión calculada en la medida i

69 $Xcal2(i)$ conversión calculada en la medida i

70 $Xcal3(i)$ conversión calculada en la medida i


```

71 Xcal(i) conversión calculada en la medida i
72 Desv(i) residuo generado por el error i
73 z;
74
75 free variable z;
76 free variable A1;
77 free variable A2;
78 free variable A3;
79 free variable A4;
80 free variable A5;
81 free variable A6;
82 free variable A7;
83 free variable Xcal;
84 free variable Xcal1;
85 free variable Xcal2;
86 free variable Xcal3;
87 free variable Desv;
88
89 equations
90
91 Objetivo describe la función a minimizar
92 residuo(i) indica como se calcula el residuo i
93 calculo1(i) evalua parte dela conversión en i
94 calculo2(i) evalua parte de la conversión en i
95 calculo(i) evalua todo
96 ;
97
98 Objetivo.. z=e= sum((i), sqr(Desv(i)));
99 residuo(i).. Desv(i)=e= (X(i) - Xcal(i));
100 calculo1(i).. Xcal1(i)=e= A1('1')+ sum((k), V(i,k)*A2(k)) + sum((k),
101 sqr(V(i,k))*A3(k));
102 calculo2(i).. Xcal2(i)=e= sum((k), V(i,'1')*V(i,k+1)*A4(k)) + sum((k),
103 V(i,'2')*V(i,k+2)*A5(k)) + sum((k), V(i,'3')*V(i,k+3)*A6(k));
104 calculo(i).. Xcal(i)=e= Xcal1(i) + Xcal2(i);
105
106 model ajuste/all/;
107 solve ajuste using nlp minimizing z;

```

Con los datos correlacionados y la formulación de la función de costos de la expresión (4-3) se introdujo el modelo al lenguaje del software GAMS para encontrar las condiciones que generan el menor costo. Las líneas que se describen a continuación reflejan la forma en la que se programó la solución del problema de optimización, sin embargo se dejan algunas líneas inconclusas por efectos de derechos de autor.

*Optimización función de costos para el tratamiento de aguas residuales tipo Fenton

set i cantidades empleadas de reactivos/1*6/
set j penalización o ganacia por valor de X/1*8/
set h parametros h para el calculo de X/1*15/
;

parameters

F(i) Proporciones de los reactivos empleados

/

1 0.14360

2 0.00498

3 0.10306

4 0

5 0

6 1

/

C(i) Costos individuales de k

/

1 75.4

2 128.5

3 67.1

4 0.1

5 100

6 5.0

/

P(j) costo por penalización h

/

1 -50

2 -50

3 0

4 10840

5 10840

6 10840

7 10840

8 10840

/

A(h) parametros h para evaluar X

/

1 -3.912

2 0.345

3 0.198

4 0.632
5 11.298
6 -0.004
7 -0.004
8 -0.005
9 -1.997
10 0.004
11 -0.003
12 0.019
13 0.012
14 0.021
15 0.008
/
;

variables

X conversion dada

q(i) cantidades empleadas

C1(i) costos dados de los reactivos y energia

Cp costo de penalizacion o ganancia

Cr costo del reactor

CCA costo del carbón activado

Vr volumen del reactor

Y cantidad de lotes dados

Cfe conc hierro

Ch2o2 conc peroxido

T temperatura reaccion

pH pH sln

Vagua volumen de agua tratada

Aser masa del agua de servicio empleada

Aint Area de intercambio en el reactor

tot volumen total de agua tratada

z función objetivo

;

free variable z;

positive variable X;

positive variable q;

positive variable C1;

free variable Cp;

positive variable Cr;

positive variable Vr;

integer variable Y;

positive variable Cfe;

positive variable Ch2o2;

positive variable T;

positive variable pH;
 positive variable Vagua;
 positive variable Aser;
 positive variable Aint;
 positive variable tot;

equations

objetivo describe la funcion objetivo
 balance1 desarrolla los balances de materia
 balance11 desarrolla los balances de materia
 balance111 desarrolla los balances de materia
 balance2 desarrolla los balances de energía
 balance22 desarrolla los balances de energía
 servicio indica la cantidad de agua de servicio empleada
 Area calcula el area de intercambio del reactor
 Volumen determina el volumen del reactor
 costos1(i) calcula los costos de los reactivos por lote
 costos2 calcula los costos de penalizacion
 costos3 calcula los costos del reactor amortizado
 conversion evalua la conversion
 aguatot calcula el volumen de agua total tratada en un dia
 rest1 restriccion de condiciones limite inferiores
 rest2 restriccion de condiciones limite inferiores
 rest3 restriccion de condiciones limite inferiores
 rest4 restriccion de condiciones limite inferiores
 rest5 restriccion de condiciones limite inferiores
 rest6 restriccion de condiciones limite inferiores
 rest7 restricciones de condiciones limite superiores
 rest8 restricciones de condiciones limite superiores
 ;

objetivo.. $z=e= ((\text{sum}((i), C1(i))*\text{tot}) + C_p + C_r)$;
 balance1.. $q('1')=e= ((F('1')*\log(\text{pH} + 0.001)) + 0.0164)*V_{\text{agua}}$;
 balance11.. $q('2')=e= F('2')*C_{\text{fe}}*V_{\text{agua}}$;
 balance111.. $q('3')=e= F('3')*C_{\text{h2o2}}*V_{\text{agua}}$;
 balance2.. $q('4')=e= (4.184*1.135*60*V_{\text{agua}}*(T - 17))/(1055.06*(tr+0.001))$;
 balance22.. $q('5')=e= (4.184*A_{\text{ser}}*(60-17))/1055.06$;
 Area.. $A_{\text{int}}=e= (q('4')/(25*77.4))*(\text{sqr}(0.3048)*10000)$;
 servicio.. $A_{\text{ser}}=e= 150*(T-17)$;
 Volumen.. $V_r=e= 1.2*(V_{\text{agua}} + (q('3')/1000))$;
 conversion.. $X=e= A('1') + A('2')*C_{\text{fe}} + A('3')*C_{\text{h2o2}} + A('4')*T + A('5')*\text{pH} +$
 $(A('6')*\text{sqr}(C_{\text{fe}})) + (A('7')*\text{sqr}(C_{\text{h2o2}})) + (A('8')*\text{sqr}(T)) + (A('9')*\text{sqr}(\text{pH})) +$
 $(A('10')*C_{\text{fe}}*C_{\text{h2o2}}) + (A('11')*C_{\text{fe}}*T) + (A('12')*C_{\text{fe}}*\text{pH}) + (A('13')*C_{\text{h2o2}}*T) +$
 $(A('14')*C_{\text{h2o2}}*\text{pH}) + (A('15')*T*\text{pH})$;
 costos1(i).. $C1(i)=e= q(i)*C(i)$;
 costos2.. $C_p=e= P('1')$;

```
$(X >= 90) + P('2')$(X < 80);  
+ P('3')$(X >= 70) + P('4')$(X >= 60) + P('5')$(X >= 50) + P('6')$(X >= 40) +  
P('7')$(X >= 30) + P('8')$(X < 30);  
costos3.. Cr=e= (Vr*25000/1080) + (150000/1080);  
aguatot.. tot=e=Vagua*Y;  
rest1.. Cfe =g= 5;  
rest2.. Ch2o2 =g= 5;  
rest3.. T =g= 17;  
rest4.. pH =g= 2.5;  
rest5.. Vagua =g= 20;  
rest6.. X =g= 2;  
rest7.. X =l= 100;  
rest8.. Vr =l= 100;
```

```
model optimizacion/all/  
solve optimizacion using minlp minimizing z;
```

Los datos empleados en la solución de éste modelo son los resumidos en las tablas 4-10 y 4-11 presentados en el cuerpo del documento. Una vez definida la condición de menor costo, se determinó con las mismas expresiones el costo del tratamiento en condiciones de máxima remoción.

Bibliografía

Agladze, G.R. et al., 2007. Comparative study of chemical and electrochemical Fenton treatment of organic pollutants in wastewater. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(9), 985-990.

Ahmad, M.A., Amano, Y. & Machida, M., 2010. Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber. *Journal of hazardous materials*, 180(1-3), 552-60.

Amuda, O.S., Giwa, A.A. & Bello, I.A., 2007. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, 36, 174-181.

Andreozzi, R. et al., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51-59.

Araque, Marcia Carolina., 2003. Modulo básico de Catálisis Heterogénea. Departamento de ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogota. 201.

Azbar, N., Yonar, T. & Kestioglu, K., 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55, 35-43.

Badawy, M.I. & Ali, M.E., 2006. Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 961-6.

Bansode, R.R. et al., 2003. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology*, 89, 115-119.

Bautista, P. et al., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of hazardous materials*, 143(1-2), 128-34.

Benatti, C., Granhen, C.R. & Guedes, T.A., 2006. Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. *Journal of environmental management*, 80(1), 66-74.

- Benavides, Lilia del Pilar & Posada, Ronald E., 2004. Remoción de color de los lixiviados del relleno sanitario la esmeralda por adsorción sobre carbón activado. Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia, Manizales. 129.
- Bianco, B., De Michelis, I. & Vegliò, F., 2011. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1733-8.
- Bigda, R.J., 1995. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering progress*, 91(12), 62-66.
- Cámara de Comercio. 2012. Informe anual de empresas que renuevan la matrícula mercantil, año 2011. Cámara de Comercio de Bogotá, Bogotá.
- Carballo, L.M., 2002. *Introducción a la catálisis heterogénea* Primera edición., Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería.
- Chamarro, E., Marco, A. & Esplugas, S., 2001. Use Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35(4), 1047-1051.
- Cortez, S. et al., 2011. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. *Journal of environmental management*, 92(3), 749-55.
- Duesterberg, C.K., Mylon, S.E. & Waite, T.D., 2008. pH Effects on Iron-Catalyzed Oxidation using Fenton's Reagent. *Environmental Science & Technology*, 42(22), 8522-8527.
- Fernández, Luisa María, 2011. Evaluación de un proceso de adsorción para el tratamiento de aguas residuales industriales. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. 18.
- Georgi, A. & Kopinke, F., 2005. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58, 9-18.
- Herrera, Jhon Fredy., 2004. El carbón activado como un producto secundario del bosque. Facultad de ciencias agropecuarias, Departamento de ciencias forestales, Universidad Nacional de Colombia, Medellín. 2, 108.
- ICONTEC, 1998. Norma técnica colombiana NTC 4467. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y certificación, Bogotá. 28.
- IDEAM, 2010. Estudio nacional del agua 2010. Instituto de Hidrología, Meteorología y estudios ambientales, Bogotá. 420.

- Ifelebuegu, A.O. & Ezenwa, C.P., 2010. Removal of Endocrine Disrupting Chemicals in Wastewater Treatment by Fenton-Like Oxidation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 217(1-4), 213-220.
- Ince, N.H. & Apikyan, I.G., 2000. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via Hydrogen peroxide. *Water Research*, 34(17), 4169-4176.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K. & Namasivayam, C., 2001. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Biosource Technology*, 76, 2000-2002.
- Kalavathy, H., Karthik, B. & Miranda, L.R., 2010. Removal and recovery of Ni and Zn from aqueous solution using activated carbon from *Hevea brasiliensis*: batch and column studies. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 78(2), 291-302.
- Kavitha, V. & Palanivelu, K., 2004. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55, 1235-1243.
- Kochany, J. & Lugowski, A., 1998. Application of Fenton's Reagent and Activated Carbon for Removal of Nitrification Inhibitors. *Environmental Technology*, 19, 425-429.
- Kommineni, S. et al., 2000. *Treatment technologies for removal of methyl tertiary butyl ether from drinking water* 2nd Editio. G. Melin, Fountain Valley, CA: National Water Research Institute.
- Kusic, H., Loncaricbozic, a. & Koprivanac, N., 2007. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization. *Dyes and Pigments*, 74(2), 380-387.
- Lee, H. & Shoda, M., 2008. Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method. *Journal of hazardous materials*, 153(3), 1314-9.
- Lehmann, M., Zouboulis, A.I. & Matis, K.A., 1999. Removal of Metal Ions from Dilute Aqueous Solutions : a Comparative Study of Inorganic Sorbent Materials. *Chemosphere*, 39(6), 881-892.
- Lu, M. et al., 2003. Dewatering of activated sludge by Fenton ' s reagent. *Advances in Environmental Research*, 7(3), 667-670.
- Lucas, M.S. & Peres, J.a., 2009. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: kinetic study. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 1253-9.
- MERCK, 2011. Ficha de datos MERCK 2011. Bogotá, 1046.

- Machida, M., Aikawa, M. & Tatsumoto, H., 2005. Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations. *Journal of Hazardous materials*, B120, 271-275.
- Martínez, L. et al., 2011. Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction. *Chemical Engineering Journal*, 173, 503- 510.
- Mañunga, T. et al., 2010. Tratamiento de residuos de DQO generados en laboratorios de análisis ambientales. *Ingeniería e Investigación*, 30(2), 87-95.
- Mejía, J. & Rendón, J., 2006. Estudio de factibilidad para la creación de una empresa productora de carbón activado a partir de residuos de pino pátula. *Cuadernos de Investigación EAFIT*, 63, 40-51.
- Melo, O.O., López, L.A. & Melo, S.E., 2007. *Diseño de experimentos: Métodos y aplicaciones* Primera ed. S. B. Facultad De Ciencias, Universidad Nacional De Colombia, Bogotá.
- Mester, Z. et al., 1999. Digestion methods for analysis of fly ash samples by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 395, 157-163.
- Mohan, D., Singh, K.P. & Singh, V.K., 2008. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts-A case study. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1045-1053.
- Moreno, J.C., 2007. *Sólidos porosos: Preparación, caracterización y aplicaciones* Primera ed. E. Uniandes, Bogotá.
- Moreno-castilla, C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 83-94.
- Munter, R., 2001. Advance Oxidation Processes: Current Status and Prospects. *Chemistry Keemia*, 50(2), 59-80.
- Muranaka, C., 2010. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. Departamento de Engenharia química, Escola politécnica da Universidade de Sao Paulo, Sao Paulo, 165.
- Méndez, R. et al., 2010. Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton. *Ingeniería e Investigación*, 30(1), 80-85.
- Neyens, E. & Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton ' s peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33-50.
- Nogueira, R.F., Oliveira, M.C. & Paterlini, W.C., 2005. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 66, 86-91.

- Pera-titus, M. et al., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes : a general review. *Applied Catalysis*, 47, 219-256.
- Pignatello, J.J., 1992. Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26, 944-951.
- Poyatos, J.M. et al., 2010. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment : State of the Art. *Water, Air, & Soil Pollution*, 205, 187-204.
- Ramirez, J.H. et al., 2009. Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation. *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3), 394-404.
- Ramirez, J.H., Costa, C.a. & Madeira, L.M., 2005. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. *Catalysis Today*, 107-108, 68-76.
- Ray, M.B. et al., 2006. Handbook of environmental engineering: Vol 4. Advance physicochemical Treatment Process. In The Humana press Inc. *Handbook of environmental Engineering*. Totowa, NJ: The Humana press Inc.
- Rigola, M., 2000. *Tratamiento de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales* 1ra edició. E. Alfaomega, México D.F.: Alfaomega S.A.
- Rodrigues, C.S., Madeira, L.M. & Boaventura, R.a., 2009. Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design. *Journal of hazardous materials*, 164(2-3), 987-94.
- Rodríguez, M. et al., 2002. Iron (III) photoxidation of organic compounds in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 131-137.
- Romero, J.A., 2010. *Tratamiento de aguas residuales: Teoría y principios de diseño* 3ra edició. E. E. Ingenieria, Bogotá.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K., 1999. *Adsorption by powders & porous solids* 1st editio., San Diego, Boston: Academic Press.
- Rúa, P. & Orjuela, A., 2007. Remoción de Niquel Presente en aguas efluentes industriales mediante utilización de sustratos de aserrín de pino. *Revista Colombiana de Química*, 36(2), 243-258.
- San Sebastián, N. et al., 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 101(3), 315-322.
- Tchobanoglous, G. et al., 2004. *Wastewater engineering: Treatment and reuse* 4th editio., Boston, Massachusetts: McGraw Hill.

Toledo, L.C. et al., 2003. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. *Chemosphere*, 50, 1049-1054.

Tsibranska, I. & Hristova, E., 2010. Modelling of heavy metal adsorption into activated carbon from apricot stones in fluidized bed. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 49(10), 1122-1127.

Uysal, M. & Ar, I., 2007. Removal of Cr (VI) from industrial wastewaters by adsorption Part I : Determination of optimum conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 482-491.

WHO, 2008. Guidelines for Drinking-water Quality. *Water*, 1, World Health Organization, Geneva. 515.

Walling, C., 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8(4), 125-131.

Wang, J.L. & Xu, L.E., 2012. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment : Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Environmental Science and Technology*, 42, 251-325.