



SABER. Revista Multidisciplinaria del Consejo de
Investigación de la Universidad de Oriente
ISSN: 1315-0162
ISSN: 2343-6468
saber@udo.edu.ve
Universidad de Oriente
Venezuela

APLICACIÓN DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS EN LA DEGRADACIÓN DE DESECHOS POR EL PROCESO FOTO-FENTON HETEROGÉNEO USANDO UN ÓXIDO MIXTO DE $MgFeAl$

RAMOS¹, KATIUSKA; JIMÉNEZ², YGMAR

APLICACIÓN DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS EN LA DEGRADACIÓN DE DESECHOS POR EL PROCESO
FOTO-FENTON HETEROGÉNEO USANDO UN ÓXIDO MIXTO DE $MgFeAl$

SABER. Revista Multidisciplinaria del Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente, vol. 28, núm. 3,
2016

Universidad de Oriente, Venezuela

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=427750771014>

APLICACIÓN DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS EN LA DEGRADACIÓN DE DESECHOS POR EL PROCESO FOTO-FENTON HETEROGÉNEO USANDO UN ÓXIDO MIXTO DE MgFeAl

APPLICATION OF EXPERIMENTAL DESIGN IN
THE DEGRADATION OF WASTEWATER BY THE
HETEROGENEOUS PHOTO-FENTON PROCESS
USING A MIXED OXIDE OF MgFeAl

KATIUSKA RAMOS¹ kramos@uc.edu.ve

Universidad de Carabobo, Venezuela

YGMAR JIMÉNEZ²

Universidad de Carabobo, Venezuela

Resumen: Un óxido mixto de MgFeAl proveniente de un hidróxido doble laminar se usó como catalizador en un proceso foto-Fenton heterogéneo para el tratamiento de desechos provenientes de laboratorios. Estos desechos se caracterizaron por una alta demanda química de oxígeno (DQO) de 67 g de O₂/L. Los efectos de las variables: concentración de catalizador y concentración de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) fueron estudiadas aplicando un diseño multinivel factorial. La degradación fue seguida en términos de DQO. Las mejores condiciones de reacción fueron: 90 g/L de H₂O₂, 8 g/L de catalizador y 4 h de reacción. En estas condiciones, la reducción de la DQO fue de 86%.

Palabras clave: Oxidación avanzada, hidróxido doble laminar, diseño multinivel, radiación solar.

Abstract: The mixed oxide MgFeAl from layered double hydroxide was used as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the treatment of a highly polluted wastewater coming from a chemistry laboratory. This wastewater is characterized by a high chemical oxygen demand (COD, 67 g/L). A multilevel factorial design was used to evaluate the effects of the two independent variables: catalyst and hydrogen peroxide (H₂O₂) concentrations. Wastewater degradation was followed in terms of COD. Best reaction conditions were: [H₂O₂] = 90 g/L, [catalyst] = 8 g/L and 4 h of treatment. Under optimum conditions, resulted in a 86 % reduction in COD.

Keywords: Advanced oxidation, layered double hydroxide, multilevel design, solar radiation.

INTRODUCCIÓN

Cada año se vierten en todo el mundo más de 500 millones de toneladas de aguas residuales en ríos, lagos, mares y océanos, contaminándolos con metales tóxicos, compuestos orgánicos persistentes, detergentes, aceites, sustancias radioactivas, entre otros. Teniendo en cuenta las devastadoras consecuencias, la contaminación química de las aguas naturales se ha convertido en un problema global prioritario indiscutible (Zapata 2011).

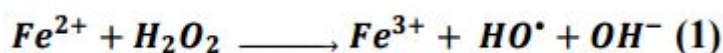
SABER. Revista Multidisciplinaria
del Consejo de Investigación de la
Universidad de Oriente, vol. 28, núm. 3,
2016

Universidad de Oriente, Venezuela

Recepción: 01 Febrero 2016
Aprobación: 01 Mayo 2016

Redalyc: [http://www.redalyc.org/
articulo.oa?id=427750771014](http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=427750771014)

Los procesos de oxidación avanzada (POA) tales como la oxidación Fenton, oxidación foto-Fenton y la fotocatalisis; son métodos químicos modernos para el tratamiento de aguas que contienen sustancias no-biodegradables. Esta técnica se basa en la generación de radicales oxhidrilos ($\text{HO}\bullet$) los cuales mineralizan compuestos químicos refractarios (Wang et al. 2014). En los procesos Fenton, la generación de los radicales oxhidrilos tiene lugar a partir de la descomposición de peróxido de hidrógeno catalizada por una sal de hierro, como se muestra en la ecuación 1:



La cinética de la reacción Fenton puede aumentarse considerablemente mediante irradiación de luz visible y luz UV (Kiwi et al. 1993). El proceso foto-Fenton se convierte en catalítico cuando el Fe^{3+} se reduce de nuevo a Fe^{2+} por acción de la radiación, como se muestra en la ecuación 2:



Debido a esto, continúa produciéndose la oxidación del ión ferroso por la acción oxidante del peróxido de hidrógeno, mientras que gracias a la foto-reducción, el ión férrico acumulado se reduce a ión ferroso. Así el ión ferroso regenerado vuelve a reaccionar con el peróxido de hidrógeno generando radicales oxhidrilo en un ciclo continuo (Faust y Hoigne 1990). De esta manera aumenta la eficiencia el proceso, disminuye en órdenes de magnitud las concentraciones de Fe (II) necesarias y con ello los costos. Comparado con otros sistemas de tratamiento de compuestos recalcitrantes, los sistemas tipo Fenton y foto-Fenton resultan atractivos ya que las materias primas (peróxido-hierro), son fáciles de manipular y no representan una amenaza potencial para el medio ambiente (Pignatello et al. 2006).

Considerando que una de las principales desventajas del proceso Fenton homogéneo, es la necesidad de una etapa de neutralización para separar el hierro, actualmente los investigadores están enfocados en el desarrollo de catalizadores sólidos que incorporen el hierro en su estructura para la descomposición del peróxido de hidrógeno. A este proceso se le conoce como Fenton heterogéneo.

En este sentido, los hidróxidos dobles laminares (HDL) y los óxidos mixtos que provienen de su calcinación, son materiales que han sido probados como catalizadores en la degradación de moléculas orgánicas comúnmente presente en aguas residuales. Los HDL son una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar de fórmula general $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde M^{2+} es un catión divalente, M^{3+} es un catión trivalente (Martínez y Carbajal 2012), A^{n-} es un anión y m es el número de moléculas de agua en la intercapa (Vulic et al. 2012). Es así como Shiraga et al. (2006) probaron el óxido mixto $\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.26}\text{Al}_{0.74}$

en la degradación con ozono de fenol (1 mM) y ácido oxálico (8 mM), determinando que la actividad catalítica fue similar a la degradación con sólo ozono. Así mismo, Sable et al. (2014) degradaron ácido clofibrato (un compuesto farmacéutico) (100 ppm) con el óxido $\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_1$ obteniendo un 70% de mineralización. Thao y Trang (2013) degradaron azul de metileno (300 ppm) con un HDL MgFeAl , obteniendo una conversión entre 75-90% cuando se usó luz UV y peróxido de hidrógeno. Como se evidencia, estos estudios se han llevado a cabo con soluciones puras y muy diluidas del contaminante y se considera importante, para determinar la viabilidad real de la aplicación de estas técnicas, evaluar matrices más complejas, donde se presentan todas las no idealidades que se omiten al degradar soluciones puras (Martínez 2012).

En este orden de ideas, existen trabajos de descontaminación que confirman las elevadas cargas orgánicas que presentan algunas aguas residuales (Patel y Patel 2013, San Sebastián et al. 2003, Kazemi et al. 2015, Segura et al. 2015), demostrando que la eficacia de estos procesos de oxidación debe ser probada bajo condiciones similares al desecho real o más aún sobre el mismo desecho.

La situación apremiante para tratar los desechos líquidos que contienen compuestos orgánicos provenientes de varias actividades de laboratorios de docencia e investigación en los laboratorios de la Universidad de Carabobo, hace pertinente el estudio del proceso foto-Fenton solar y el desarrollo de catalizadores activos para dicho proceso. En este sentido, este trabajo muestra los resultados obtenidos de la degradación de compuestos aromáticos presentes en alta concentración (DQO 67 g/L) en desechos líquidos utilizando como catalizador un óxido mixto de MgFeAl proveniente de la calcinación de HDL; estos resultados se comparan con los obtenidos mediante el proceso foto-Fenton homogéneo (Ramos y Jiménez 2016).

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Los desechos líquidos proceden de diferentes laboratorios del Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FaCyT) de la Universidad de Carabobo (Venezuela), cuya principal característica fue la presencia de compuestos aromáticos como fenol, orto, meta y para-nitrofenol, anilina, acetanilida, entre otros. Se preparó una muestra compuesta a partir de diferentes desechos de laboratorio almacenados, de la cual se tomaron alícuotas de 50 mL para realizar los experimentos de degradación.

Caracterización del desecho

La caracterización del desecho fue realizada con base a los parámetros exigidos por la normativa ambiental venezolana para descargas a redes

cloacales (Decreto 883: GORV 1995). La muestra fue caracterizada en términos de pH, fenoles totales (método de la 4-aminoantipirina HACH 8047), DQO (método a reflujo cerrado HACH 8000), nitratos (método de reducción de cadmio HACH 8039) y sulfatos (método turbidimétrico HACH 8051) (HACH 2000). En la Tabla 1 se presenta la caracterización del desecho.

Diseño de experimentos

Para estudiar el efecto de los factores: concentración de H_2O_2 y concentración de catalizador se usó un diseño multinivel factorial. Este diseño presentó tres niveles para la concentración de catalizador con un nivel mínimo de 2 g/L y máximo de 8 g/L y dos niveles para la concentración de H_2O_2 con un nivel mínimo de 90 g/L y un máximo de 195 g/L. Este diseño factorial multinivel consistió de seis ensayos, y dos repeticiones en el punto central del diseño. Las diferentes condiciones experimentales se reflejan en la Tabla 2.

Tabla 1

Concentración de los componentes del desecho de laboratorio y su comparación con los valores permisibles según normativa venezolana.

Parámetro	Valores obtenidos	Valores máximos permisibles de descarga a redes cloacales (decreto 883)
DQO (mg O_2 /L)	67000	900
pH	1	6-9
Nitratos (expresado como nitrógeno) (mg/L)	2700	40
Sulfatos (mg/L)	140000	400
Fenoles Totales (mg/L)	2500	0,5

Tabla 2

Diseño multinivel factorial para evaluar el efecto de los parámetros $[H_2O_2]$ y $[Catalizador]$ en el tratamiento de desechos residuales por proceso foto-Fenton heterogéneo con un óxido mixto de MgFeAl.

Variable codificada		Condición Experimental (Variable natural)	
$[H_2O_2]$ g /L de desecho	$[Catalizador]$ g /L de desecho	$[H_2O_2]$ g/L de desecho	$[Catalizador]$ g /L de desecho
-1	-1	90	2
-1	+1	90	8
+1	-1	195	2
+1	+1	195	8
+1	0	195	5
-1	0	90	5
0	0	142,5	5
0	0	142,5	5

Montaje experimental

Los experimentos de degradación se realizaron en un reactor de vidrio de tres bocas (KIMAX, vidrio de borosilicato) de 250 mL de capacidad. En una de las bocas se conectó un refrigerante para el control de volátiles, en otra boca un electrodo para medir pH y en la tercera boca una conexión para dos embudos de adición (adición de NaOH y H₂O₂). Este sistema se colocó sobre una plancha con agitación magnética, con exposición al sol entre las 10:30 am y 2:30 pm (4 h), en los jardines del edificio de Química de la FaCyT, Bárbula (67°56', 10°10', 430 msnm), Venezuela, entre los meses de julio-septiembre de 2014. Todos los experimentos se llevaron a cabo en días soleados y relativamente despejados.

La radiación solar promedio fue de $258 \pm 30 \text{ W/m}^2$ determinada mediante la ecuación 3 (Samani 2001):

$$R_s = k_{RS} \times \sqrt{T_{\text{máx}} - T_{\text{mín}}} \times R_a \quad (3)$$

Donde R_s es la cantidad de radiación que llega a un plano horizontal en la superficie terrestre, R_a la radiación solar recibida en la parte superior de la atmósfera terrestre sobre una superficie horizontal y viene expresada en MJ/m² día, cuyo valor depende del mes del año y la latitud del lugar, $T_{\text{máx}}$ y $T_{\text{mín}}$ son las temperaturas máximas y mínimas registradas durante el día, datos obtenidos de una estación meteorológica cercana al sitio de los experimentos, y k_{RS} es un coeficiente de ajuste (0,19).

Experimentos de degradación

Para el proceso foto-Fenton heterogéneo, se empleó un óxido mixto tipo espinela-periclasa proveniente de un hidróxido doble laminar de magnesio, hierro y aluminio: Mg₃Al_{0,1}Fe_{0,9}. La síntesis y caracterización del catalizador se encuentran publicadas en trabajo previo (Ramos et al. 2015a). Antes de iniciar el proceso de degradación, debido a que el desecho tenía un pH de 1, fue necesario ajustarlo a 4 con la adición de NaOH. Seguidamente se dispersó el catalizador sólido en 50 mL de la solución del desecho. Luego se procedió a realizar las dosificaciones del peróxido de hidrógeno (Panreac, 38% p/v) según la concentración correspondiente a cada experimento (Tabla 2) para una concentración de 90 g/L fue de 12 mL; para 142,5 g/L de 19 mL y para 195 g/L de 25 mL. La adición del peróxido de hidrógeno se realizó en tres partes: al inicio de la reacción (tiempo cero), a los 30 minutos de reacción tras la primera dosificación y a los 60 minutos de iniciado el proceso de degradación (Yamal-Turbay et al. 2013). Durante el proceso de degradación se adicionó hidróxido de sodio diluido, con la finalidad de mantener el pH del medio mayor a 3. Una vez realizada la última dosificación del oxidante, el sistema se mantuvo bajo agitación, para un total de 4 h de exposición solar. Finalizado el tratamiento se filtró el catalizador. La solución obtenida fue caracterizada.

Caracterización del desecho tratado

Como variable respuesta se empleó la DQO, obtenida por la digestión de la muestra en dicromato de potasio y ácido sulfúrico. La solución resultante fue incubada por 120 min a 150°C en un reactor para DQO Modelo 45600-Hach-company (USA). La DQO fue determinada colorimétricamente usando un espectrofotómetro DR/2010 (Hach-company, USA). Para realizar el cálculo de la DQO, se debió considerar la dilución de la muestra, así como una corrección debida a los diferentes volúmenes de muestra que se obtienen para cada experimento según la adición de peróxido de hidrógeno (ecuación 4):

$$DQO = DQO_{diluida} * Factor_{dilución} * \frac{V_f}{50} \quad (4)$$

Donde V_f es el volumen final de muestra tratada y 50 es el volumen de desecho (corrección de volumen). La concentración de hierro se determinó por espectrofotometría de absorción atómica a la llama (equipo GBC modelo 932 AA, Australia).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de DQO obtenidos para las diferentes condiciones experimentales según el diseño factorial multinivel son presentados en la Tabla 3.

Tabla 3

Demanda química de oxígeno (DQO), para el desecho tratado mediante el proceso foto-Fenton con un óxido mixto de MgFeAl según un diseño multinivel factorial.

[H ₂ O ₂] g de H ₂ O ₂ / L de desecho	[Catalizador] g de Catalizador/L de desecho	DQO (mg O ₂ /L)
90	2	41.832
90	5	14.248
90	8	9.126
195	2	71.963
195	5	59.090
195	8	55.035
142,5	5	23.241
142,5	5	20.994

Es importante destacar que para la mayor concentración de H₂O₂ (195 g/L) se obtienen los mayores valores de DQO. Así mismo se observa como para la condición experimental 195 g/L H₂O₂ y 2 g/L de catalizador, la DQO obtenida es mayor que el valor inicial (67.000 mg O₂/L). Esto se debe a una posible polimerización del fenol ya que al iniciar la reacción entre el fenol y los radicales oxhidrilos se conjugan una serie

de reacciones en la que el radical fenoxi reacciona con una molécula de fenol lo cual produce dímeros radicales, subsecuentemente se producen dímeros neutros que se acoplan (Fig. 1), dando lugar a la formación de otros intermediarios más complejos (Belhadj et al. 2009), lo que genera una mayor demanda de oxidante (en este caso el dicromato que es el oxidante en la determinación de la DQO) y por ende una mayor DQO.

La ecuación 5 corresponde al modelo (obtenido por el software estadístico Statgraphics Centurion® XV durante el periodo de prueba) que describe el comportamiento de la variable respuesta (DQO).

$$\text{DQO} = 32817,4 - 257,4 [\text{H}_2\text{O}_2] - 10400,4 [\text{cat}] - 25,2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{cat}] - 266,4 [\text{cat}]^2 \quad (5)$$

Este modelo se obtuvo con los valores no codificados (variable natural) de las variables. En la Tabla 4, se muestra el análisis de varianza (ANOVA), el cual fue desarrollado para verificar la adecuación del modelo obtenido. El modelo presenta un alto coeficiente de determinación $R^2 = 95,6\%$. El coeficiente de determinación ajustado ($R^2 \text{ adj} = 89,8\%$) es también alto, indicando un buen ajuste del modelo (Velegriki y Mantzavinos 2015). Así mismo, se puede observar como la concentración de peróxido y la concentración de catalizador son variables estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

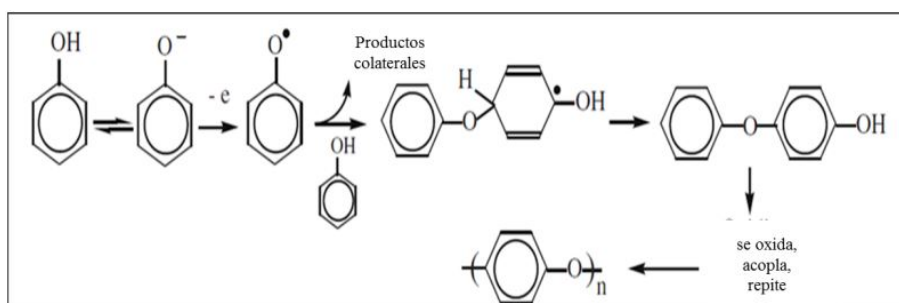


Figura 1

Reacción entre el fenol y radicales fenoxi para formar compuestos poliméricos (tomado de Belhadj et al. 2009).

Tabla 4

Análisis de varianza, variables lineales, cuadráticas e interacciones para la degradación del desecho por el diseño multinivel factorial.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad (gl)	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:concentración de peróxido	2,43138E9	1	2,43138E9	51,53	0,0056
B:concentración de catalizador	6,18368E8	1	6,18368E8	13,10	0,0362
AB	6,30277E7	1	6,30277E7	1,34	0,3315
BB	1,15008E7	1	1,15008E7	0,24	0,6554
Error total	1,41565E8	3	4,71883E7		
Total (corr.)	3,26584E9	7			

Razón-F = Test F de Fisher, Valor-P = valores de probabilidad, Total (corr.) = suma total de cuadrados corregida, $R^2 = 95,6\%$, R^2 (ajustada por gl) = $89,8\%$.

El empleo del diagrama de Pareto (Fig. 2), permite la identificación visual de la magnitud y la importancia de los efectos (variables e

interacciones) e incluye una línea vertical de referencia que depende del intervalo de confianza fijado, en este caso 95%. Cualquier efecto que sobrepase esta línea es estadísticamente significativo.

En el diagrama de Pareto los valores positivos indican que un incremento de la variable produce un incremento del valor de la respuesta, dentro del intervalo estudiado, mientras que los valores negativos indican que un incremento de la variable produce una disminución del valor de la respuesta.

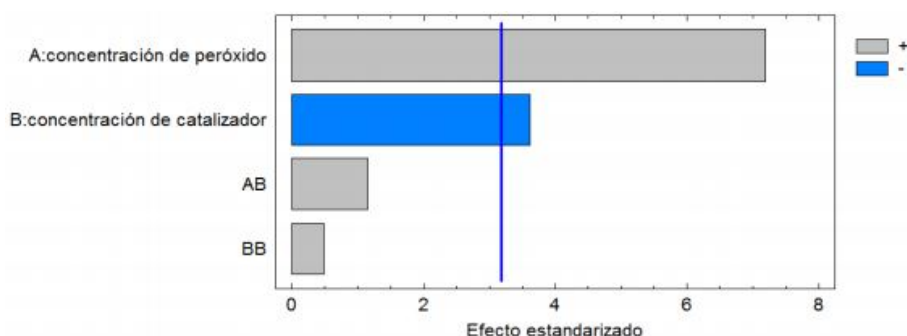


Figura 2

Diagrama de Pareto para la remoción de DQO.

La Figura 3 es una representación tridimensional del efecto de las concentraciones de peróxido de hidrógeno y de catalizador sobre la DQO (gráfica de superficie respuesta).

Como se observa en la Figura 3, a altas concentraciones de peróxido de hidrógeno, un incremento en la concentración del catalizador afecta poco la DQO, es decir la DQO presenta un comportamiento casi constante.

La Figura 3 también muestra que aún se está fuera de la región del óptimo pues no se aprecia alguna tendencia hacia la curvatura (cambio de concavidad en la superficie), punto en el cual teóricamente se tendrá la mejor condición para obtener la menor DQO.

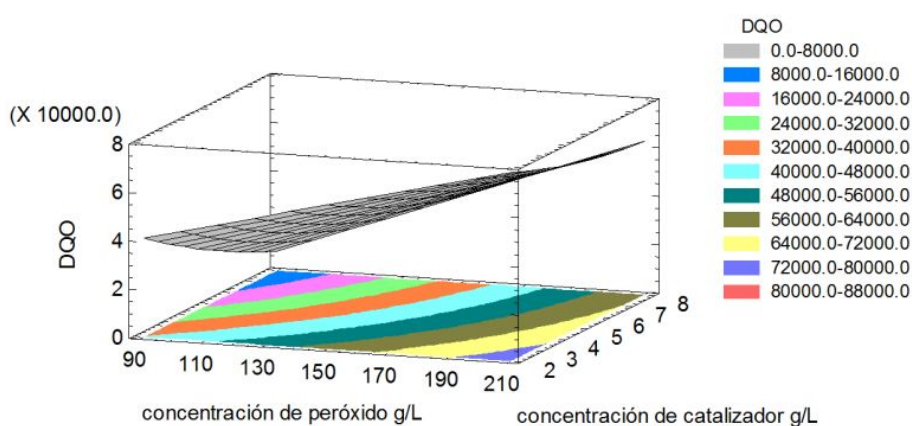


Figura 3

Gráfica de superficie respuesta para las variables sobre la demanda química de oxígeno (DQO).

Según los resultados anteriores, se decidió explorar una región fuera del rango experimental, usando la trayectoria de máximo descenso. Este es el trayecto, desde el centro de la región experimental actual, a través

del cual la respuesta estimada cambia más rápidamente con un cambio menor en los factores experimentales. En este sentido se realizaron dos experimentos adicionales, siguiendo esa trayectoria (Tabla 5).

Tabla 5

Experimentos adicionales disminuyendo la concentración de peróxido de hidrógeno y comparación de la DQO con los valores predichos por el modelo.

[H ₂ O ₂] g /L. de desecho	[Catalizador] g /L. de desecho	Predicción DQO según el modelo (mg O ₂ /L)	DQO real (mg O ₂ /L)
106,0	6,0	23.322	22.308
70,0	6,4	3.439	21.816

Como se puede observar, a la concentración de peróxido de 70 g/L, la predicción del modelo no se ajusta con los resultados obtenidos. Esto implica que el efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la DQO no es lineal y que existe una concentración óptima ya que, una disminución progresiva de la concentración de peróxido no mejora la degradación del desecho, sino que el comportamiento se invierte. En el trabajo realizado para la degradación de una mezcla de los isómeros orto y para nitrofenol (DQO, 5400 ppm) con el mismo catalizador (Ramos et al. 2015b) se estableció que el peróxido presenta una curvatura, es decir que un aumento gradual de su concentración es favorable, pero después de cierto valor el incremento no favorece la remoción de DQO.

Para corroborar la presencia de curvatura, se realizó una gráfica de superficie respuesta considerando todos los resultados experimentales, es decir, incluyendo los dos experimentos adicionales (Fig. 4). Con estos valores se obtiene un modelo con un coeficiente de determinación (R²) de 97,1% y un coeficiente de determinación ajustado de 93,5%, indicando un excelente ajuste del modelo.

Al incluir estos datos, se puede observar la curvatura. Esto se explica debido a que el incremento de H₂O₂ al sistema genera más radicales HO• y así se aumenta la degradación del compuesto. Sin embargo un exceso de H₂O₂ puede consumir los radicales HO•, como se indica en la ecuación 6. Dicha reacción se considera indeseable dentro de los sistemas Fenton, ya que el peróxido de hidrógeno actúa como secuestrante de radicales HO• (E_o = 2,87 eV) y genera especies con potenciales de oxidación menores (HO•₂, E_o = 1,25 eV) (Pignatello et al. 2006).



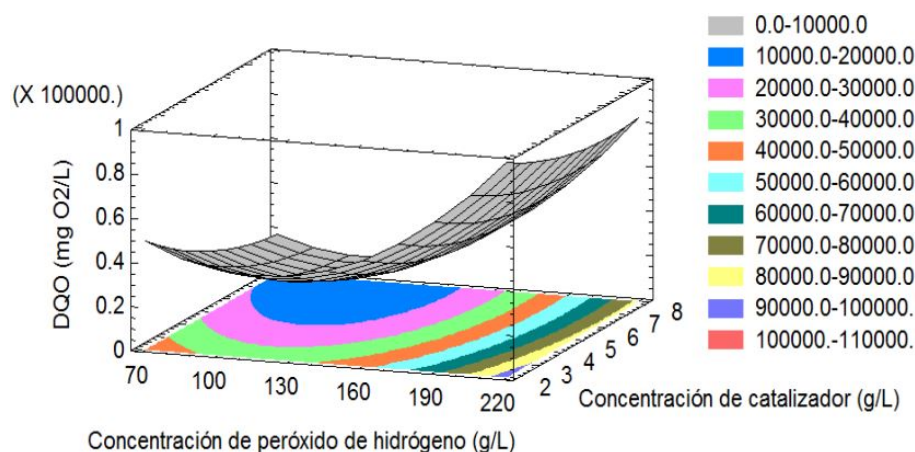


Figura 4

Gráfica de superficie respuesta para las variables sobre la demanda química de oxígeno (DQO) incluyendo dos experimentos que siguen la trayectoria de máximo descenso.

Según los resultados anteriores, las condiciones experimentales que resultan en una menor DQO (9.126 mg O₂/L) son 90 g/L de peróxido de hidrógeno y 8 g/L de catalizador, generando un porcentaje de remoción de DQO del 86%, lo cual es aceptable, y está en concordancia con investigaciones similares (Bianco et al. 2011, Pliego et al. 2013).

En investigación previa, se evaluó la degradación del mismo desecho con el proceso foto-Fenton homogéneo (Ramos y Jiménez 2016).

En este sentido se valoró el desempeño de cada proceso por separado y con base en la información recopilada se estableció una comparación con el objeto de estimar algunas ventajas de uno con respecto al otro. La Tabla 6 presenta algunos aspectos considerados para la comparación.

Tabla 6

Comparación entre el proceso foto-Fenton homogéneo y heterogéneo en la degradación de un desecho real proveniente de laboratorios.

Proceso	Condición óptima		DQO (mg O ₂ /L)	Remoción DQO	Tiempo h	[Fe] después del proceso g/L	Relación H ₂ O ₂ : Catalizador	Referencia
	H ₂ O ₂ g/L	Catalizador g/L						
Homogéneo	220	9	1793	97	2	9	24,4	Ramos y Jiménez 2016
Heterogéneo	90	8	9126	86	4	0,03	11,25	Este trabajo

Como se observa, el trabajar con un catalizador sólido ofrece la ventaja de no presentar altas concentraciones de hierro, lo que no requiere de un paso adicional de tratamiento. Así mismo, si bien es cierto que se obtuvo una mayor remoción de DQO con el proceso homogéneo, también se necesitó un proceso de precipitación para el hierro, ya que su concentración final fue de 9 g/L, lo que supera ampliamente sus límites de descargas permisibles, según la normativa ambiental venezolana vigente (25 ppm, según decreto 883: GORV 1995). Al precipitar el hierro, se genera un lodo que debe ser gestionado. Por otra parte, a pesar que la remoción de DQO con el proceso homogéneo es más alta (97%), aún no se obtiene la DQO prevista por la normativa vigente en Venezuela para descargas a redes cloacales (900 mg de O₂/L), lo que implicaría la aplicación de un tratamiento posterior. Teniendo esto en consideración,

la remoción que se logra con el proceso heterogéneo es también elevada (86%) y ofrece la ventaja de requerir una menor cantidad de peróxido de hidrógeno (relación H_2O_2 :catalizador 11,25). Sin embargo, una de las limitantes del procedimiento con el catalizador MgFeAl es tener que controlar el pH del medio durante la degradación, debido a que por la alta carga orgánica inicial del desecho, se tienden a acumular grandes cantidades de ácidos carboxílicos, los cuales son un subproducto de degradación de compuestos como el fenol (di Luca et al. 2015, Ramos y Jiménez 2016), lo que ocasiona un descenso drástico en el pH, y esto puede afectar la estabilidad del catalizador. Este aspecto hace el proceso heterogéneo más complejo desde el punto de vista operativo. En este sentido, se recomienda probar este catalizador, con diferentes DQO iniciales y determinar por medio de diseño de experimentos, con cual valor de DQO se puede trabajar sin que se produzca una disminución drástica en el pH para omitir el ajuste del mismo durante el proceso de degradación.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demostraron que se puede degradar un desecho con altas concentraciones de contaminantes por el proceso foto-Fenton usando un óxido mixto MgFeAl proveniente de un HDL. Con la metodología de diseño de experimentos se determinó que hay una concentración óptima de peróxido de hidrógeno, ya que un exceso de este reactivo, afecta negativamente la degradación del desecho. Las condiciones que generaron la mayor remoción de DQO (86%) fueron 90 g/L de H_2O_2 y 8 g/L de catalizador en 4 h de reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Investigaciones Microbiológicas Aplicadas de la Universidad de Carabobo (CIMA-UC), en especial a la Lic. Rosmary Vargas y al M.Sc. Luis Amaíz por su colaboración en la caracterización de las muestras.

Referencias

- BELHADJ N, ABDELHÉDI R, SAVALL A. 2009. Electrochemical polymerisation of phenol in aqueous solution on a Ta/PbO₂ anode. *J. Appl. Electrochem.* 39(5):663-669.
- BIANCO B, DE MICHELIS I, VEGLIÒ F. 2011. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *J. Hazard. Mater.* 186:1733-1738.
- DI LUCA C, IVORRA F, MASSA P, FENOGLIO R. 2015. Iron–alumina synergy in the heterogeneous Fenton-type peroxidation of phenol solutions. *Chem. Eng. J.* 268:280-289.

- FAUST B, HOIGNE J. 1990. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmos. Environ.* 24A:79-89.
- HACH (HACH COMPANY). 2000. Manual de análisis de agua Hach company, Colorado, EEUU, pp. 217. Disponible en línea en: www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639984469 (Acceso 23.07.2015).
- GORV (GACETA OFICIAL DE LA REPÚBLICA DE VENEZUELA). 1995. Decreto 883. Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. *Gaceta Oficial de la República de Venezuela*. 18 de diciembre de 1995. Disponible en línea en: <http://www.pgr.gob.ve/dmdocuments/1995/5021.pdf> (Acceso 23.07.2015).
- KAZEMI N, TAVAKOLI O, SEIF S, NAHANGI M. 2015. High-strength distillery wastewater treatment using catalytic sub-and supercritical water. *J. Supercrit. Fluids*. 97:74-80.
- KIWIJ, PULGARIN C, PERINGER P, GRATZEL M. 1993. Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. *Appl. Catal. B: Environ.* 3(1):85-99.
- MARTÍNEZ D, CARBAJAL G. 2012. Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en Química*. 7(1):87-99.
- MARTÍNEZ O. 2012. Evaluación de un proceso integrado de adsorción y oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales industriales reales, Colombia. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental [Disertación Grado Magister en Ingeniería Química], pp. 13.
- PATEL RD, PATEL RL. 2013. Treatment of Dye Intermediate Waste-Water by Fenton and Electro-Fenton Treatments. *Int. J. Res. Mod. Eng. Emerg. Technol.* 1(3):87-93.
- PIGNATELLO J, OLIVEROS E, MACKAY A. 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 36(1):1-84.
- PLIEGO G, ZAZO J, CASAS J, RODRÍGUEZ J. 2013. Case study of the application of Fenton process to highly polluted wastewater from power plant. *J. Hazard. Mat.* 252-253:180-185.
- RAMOS K, JIMENÉZ Y. 2016. Degradación de desechos tóxicos provenientes de laboratorios universitarios con foto-Fenton solar usando diseño de experimentos. *Rev. Int. Contam. Amb.* 32(1):119-131.
- RAMOS K, LINARES C, JIMÉNEZ Y. 2015a. Síntesis y caracterización de óxidos: MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con foto-Fenton solar. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 35(2):315-325.
- RAMOS K, SARRIN B, JIMENEZ Y. 2015b. Degradación de una mezcla de orto y para-nitrofenol mediante foto-Fenton heterogéneo usando un óxido mixto de MgFeAl como catalizador. *Ingeniería UC.* 22(2):37-45.
- SABLE S, MEDINA F, CONTRERAS S. 2014. Clofibric acid degradation by catalytic ozonation using hydrotalcite-derived catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 150-151:30-36.
- SAMANI Z. 2000. Estimating solar radiation and evapotranspiration using minimum climatological data. *J. Irrig. Drain. Eng. A.* 126(4):265-267.

- SAN SEBASTIÁN N, FÍGULS J, FONT X, SÁNCHEZ A. 2003. Pre-oxidation of an extremelypolluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater. B.* 101(3):315-322.
- SEGURA Y, MARTÍNEZ F, MELERO J, FIERRO J. 2015. Zero valent iron (ZVI) mediated Fenton degradation of industrial wastewater: Treatment performance and characterization of final composites. *Chem. Eng. J.* 269(3):298-305.
- SHIRAGA M, KAWABATA T, LI D, SHISHIDO T, KOMGUCHI K, SANO T, TAKEHIRA K. 2006. Memory effect-enhanced catalytic ozonation of aqueous phenol and oxalic acid over supported Cu catalysts derived from hydrotalcite. *Appl. Clay Sci.* 33(3-4):247-259.
- THAO N, TRANG D. 2013. Decolorization of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Mg-Fe-Al Layered Double Hydroxides with H₂O₂. *Asian J. Chem.* 25(14):8097-8101.
- VELEGRAKI T, MANTZAVINOS D. 2015. Solar photo-Fenton treatment of winery effluents in a pilot photocatalytic reactor. *Catal. Today.* 240:153-159.
- VULIC T, REITZMANN A, LÁZÁR K. 2012. Thermally activated iron containing layered double hydroxides as potential catalyst for N₂O abatement. *Chem. Eng. J.* 207-208:913-922.
- WANG X, WU P, HUANG Z, ZHU N, WU J, LI P, DANG Z. 2014. Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* 95:95-103.
- YAMAL-TURBAY E, JAÉN E, GRAELLS M, PÉREZ-MOYA M. 2013. Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 267:11-16.
- ZAPATA A. 2011. Descontaminación de aguas biorrecalcitrantes mediante foto-Fenton solar y oxidación biológica a escala industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado. Almería, España: Universidad de Almería, Departamento de Ingeniería Química [Disertación Grado Doctor en Ingeniería Química], pp. 5.