

ALEJANDRO ENRIQUE MUÑOZ SANTIBAÑEZ

**PROCESO FENTON Y FOTO-FENTON PARA LA REMOCIÓN DE
FENOLES DE EFLUENTES GENERADOS EN UNA PLANTA DE
CELULOSA KRAFT**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2011

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

M967p
2011

Muñoz Santibañez, Alejandro Enrique, 1978-
Proceso fenton y foto-fenton para la remoción de fenoles
de efluentes generados en una planta de celulosa kraft /
Alejandro Enrique Muñoz Santibañez. – Viçosa, MG, 2011.
xiii, 67f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Ann Honor Mounteer.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 46-49

1. Indústria de celulose - Eliminação de resíduos.
2. Resíduos industriais. 3. Fenóis. 4. Peróxido de hidrogênio.
5. Polpação alcalina por sulfato. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.9861

ALEJANDRO ENRIQUE MUÑOZ SANTIBAÑEZ

**PROCESO FENTON Y FOTO-FENTON PARA LA REMOCIÓN DE
FENOLES DE EFLUENTES GENERADOS EN UNA PLANTA DE
CELULOSA KRAFT**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprovada: 22 de julho de 2011.

Cláudio Mudado Silva
Coorientador

Teresa Cristina Fonseca da Silva

Ann Honor Munteer
Orientadora

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a todos quienes aportaron directa e indirectamente en este logro personal. En especial Angélica, Ninette y Héctor quienes componen el laboratorio de RILES de Planta Arauco. A Pamela quien llevo a cabo las experiencias de laboratorio y Carlos quien se encargo en más de una oportunidad de las coordinaciones logísticas.

En segundo lugar a la compañía y quienes pensaron en mi, por darme la oportunidad de seguir creciendo profesionalmente.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
NOMENCLATURA.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xii
RESUMEN.....	xiii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	2
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 EFLUENTES.....	3
3.2 LEGISLACIÓN.....	3
3.3 FENOLES.....	3
3.3.1 Propiedades Físicas.....	4
3.3.2 Propiedades Químicas.....	4
3.3.3 Toxicidad.....	5
3.3.4 Tratamientos para Remoción de Fenoles.....	6
3.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	7
3.4.1 Reacción Fenton (sistema H_2O_2/Fe^{+2}).....	9
3.4.2 Reacción Foto-Fenton (sistema UV/ H_2O_2/Fe^{+2}).....	11
3.5 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H_2O_2).....	12
3.6 HIERRO.....	13
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	14
4.1. ELECCIÓN DEL EFLUENTE.....	14
4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	14
4.2.1 Diseño Experimental.....	14
4.2.2 Equipo Experimental.....	16
4.2.3 Degradación del Efluente.....	17
4.2.4 Determinación de Fenoles Totales.....	18
4.2.5 Determinación de Color Verdadero.....	19
4.3 MODELO MATEMÁTICO PARA LA DESCOMPOSICIÓN DE FENOL.....	19
5. RESULTADOS.....	22
5.1 MUESTRO DE RIL.....	22
5.2 CARACTERIZACIÓN DE EFLUENTES SECTORIALES.....	23

5.3 DEGRADACIÓN DE FENOL.....	30
5.4 ELIMINACIÓN DE COLOR.....	33
5.5 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE FENOL	36
6. CONCLUSIONES	45
7. SUGERÊNCIAS.....	46
8. BIBLIOGRAFIA.....	47
APÉNDICE A: TABLAS DE NORMAS PARA RIL SALIDA EFLUENTE PLANTA ARAUCO	51
APÉNDICE B: CARACTERIZACIÓN EFLUENTE GENERAL PLANTA ARAUCO	53
APÉNDICE C: RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	58
APÉNDICE D: MEMORIAS DE CÁLCULO.....	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructuras Fenólicas típicas en efluentes de industrias de celulosa (Francis A. et al.,2006).	4
Figura 2: Acción del radical hidroxilo sobre Fenol.	8
Figura 3: Equipo oxidativo UV / Fenton.	17
Figura 4: Promedio de parámetros normalizados en la laguna de aireación según DS 90/2000.	23
Figura 5: Porcentaje de carga de Fenol.	27
Figura 6: Porcentaje carga de Color.	28
Figura 7: Porcentaje carga de DBO ₅	29
Figura 8: Porcentaje de degradación de Fenol utilizando procesos Fenton y Foto-Fenton para 1 minuto de reacción.	30
Figura 9: Porcentaje de degradación de Fenol utilizando procesos Fenton y Foto-Fenton a 60 minutos de reacción.	31
Figura 10: Porcentaje de degradación de Fenol utilizando H ₂ O ₂ Fenton a 1 minuto de reacción.	32
Figura 11: Porcentaje de degradación de Fenol utilizando H ₂ O ₂ Fenton a 60 minutos de reacción.	33
Figura 12: Color verdadero de la solución reactiva en [mg/L Pt-Co] pasado un minuto de reacción usando el proceso Fenton y Foto-Fenton.	33
Figura 13: Color verdadero de la solución reactiva en [mg/L Pt-Co] pasados 60 minutos de reacción usando el proceso Fenton y Foto-Fenton.	34
Figura 14: Color verdadero de la solución reactiva en [mg/L Pt-Co] pasados 1 minuto de reacción usando sólo H ₂ O ₂	35
Figura 15: Color verdadero de la solución reactiva en [mg/L Pt-Co] pasados 60 minutos de reacción usando sólo H ₂ O ₂	35
Figura 16: Concentración de Fenol en función del tiempo y la concentración inicial de peróxido cuando la concentración inicial de Fe ⁺² es $0,72 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].	39

Figura 17: Concentración de Fenol en función del tiempo y la concentración inicial de peróxido cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $3,58 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].	40
Figura 18: Concentración de Fe + 2 en función del tiempo y concentración inicial de Peróxido de Hidrógeno cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $0,72 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].	40
Figura 19: Concentración de Fe + 2 en función del tiempo y concentración inicial de Peróxido de Hidrógeno cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $3,58 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].	41
Figura 20: Concentración de radicales OH· en función del tiempo y alimentación inicial de H2O2 cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $0,72 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].	41
Figura 21: Concentración de radicales OH· en función del tiempo y alimentación inicial de H2O2 cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $3,58 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].	42
Figura 22: Concentración de complejos orgánicos con Hierro en función del tiempo y concentración inicial de H2O2 cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $0,72 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].	43
Figura 23: Concentración de complejos orgánicos con Hierro en función del tiempo y concentración inicial de H2O2 cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $3,58 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].	43
Figura 24. Velocidad neta de degradación de Fenol cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $0,72 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Compuestos Fenólicos clasificados por la EPA.....	6
Tabla 2: Toxicidad del Fenol según su concentración (Tejedor A. et al.,2000).	6
Tabla 3: Potenciales óxido reducción de algunos agentes oxidantes (Legrini O. et al.,1993).	10
Tabla 4: Matriz Experimental.....	15
Tabla 5: Matriz experimental para la determinación de la cinética de degradación de Fenol.	16
Tabla 6: Caracterización físico-química del Condensado Combinado a tratar.	22
Tabla 7: Caracterización físico química de los efluentes sectoriales de Línea 1.....	24
Tabla 8: Caracterización físico química de los efluentes sectoriales de Línea 2.....	25
Tabla 9: Caracterización físico química de los efluentes sectoriales de Línea 2.....	26
Tabla 10: Parámetros cinéticos. Velocidades específicas de reacción.	38
Tabla 11: Límites máximos permitidos en concentración para descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos fuera de la zona de protección litoral según el DS N° 90/2000.....	51
Tabla 12: Límites máximos permitidos de concentración para descarga de residuos líquidos según la resolución SISS N° 1984/99.	52
Tabla 13: Límites máximos permitidos de concentración para descarga de residuos líquidos según la resolución Ord. N° 12600/941 VRS de la DGTM y MM.	52
Tabla 14: Resultados experimentales.	58
Tabla 15: Resultados experimentales para la remoción de Fenol utilizando reactivo Fenton.	59
Tabla 16: Resultados experimentales para la remoción de Fenol utilizando sin utilizar Fe^{+2}	59
Tabla 17: Resultados experimentales para el color verdadero.....	60
Tabla 18: Resultados experimentales para el color verdadero sin utilizar Fe^{+2}	60

Tabla 19: Carga de Fenol de afluentes sectoriales.	60
Tabla 20: Carga de color de afluentes sectoriales.	61
Tabla 21: Carga de DBO ₅ de afluentes sectoriales.	61

NOMENCLATURA

Símbolo	Definición
•OH	Radical hidroxilo
A y G	Aceites y grasas
AML	Acido maleico
AOX	Compuestos orgánicos halogenados adsorbibles
ClO ₂	Dióxido de cloro
DBO ₅	Demanda biológica de oxígeno
DHCD	Di-hidroxi-ciclohexa-di-enil
DQO	Demanda química de oxígeno
E ⁰	Potencial de oxido reducción
Fe ⁺²	Ión ferroso (Hierro II)
Fe ⁺³	Ión férrico (Hierro III)
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
HCT	Hidrocarburos totales
LMP	Limite máximo permisible
MA	Acido muconico
PhOH	Fenol
POAs	Procesos de oxidación avanzada
RIL	Residuos industriales líquidos
S SED	Sólidos sedimentables
SS	Sólidos suspendidos totales
THB	Tri-hidroxi-benceno
THCD	Tri-hidroxi-ciclohexa-di-enil
UV	Ultravioleta

RESUMO

MUÑOZ SANTIBAÑEZ, Alejandro Enrique, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2011. **Processo Fenton e foto-Fenton para a remoção de fenol de efluentes gerados em uma fábrica de celulose kraft**. Orientadora: Ann Honor Mounter. Coorientadores: Cláudio Mudado Silva e Helio Garcia Leite.

O objetivo do presente trabalho foi de avaliar em escala laboratorial, alternativas para o tratamento convencional de efluentes que resultam na degradação de compostos fenólicos e coloridos. Processos de oxidação avançada (POA) se demonstraram uma alternativa aos processos convencionais de baixa eficiência. Os POAs se baseiam na geração de radicais hidroxila com elevada poder oxidativo. Os processos de Fenton e foto-Fenton foram avaliados. No primeiro, íons ferrosos reagem com peróxido de hidrogênio para gerar os radicais OH, e no segundo, o reagente de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) é utilizado na presença de radiação ultravioleta (UV). O efluente combinado da fábrica foi caracterizado para identificar os parâmetros que apresentarem os maiores desvios dos limites de descarga permitidos, sendo que o índice de fenol foi o único parâmetro que não atendia o limite da legislação antes do tratamento secundário. Efluentes setoriais também foram caracterizados para identificar as principais fontes de fenóis no efluente combinado. Os condensados sujos das duas linhas de produção continham as maiores cargas de compostos fenólicos e os da Linha 1 foram utilizados porque, embora a linha 2 tenha apresentado maior carga, esta não estava operando na época do estudo. A degradação de compostos fenólicos não foi significativamente diferente nos processos Fenton e foto-Fenton. Em ambos os processos, a degradação ocorreu em dois estágios, a maior parte ocorreu em um primeiro estágio energético, e o restante em um estágio mais lenta de degradação. A degradação se relacionou com a concentração do radical hidroxila. A oxidação de Fe^{+2} a Fe^{+3} ocorreu rapidamente e, portanto, foi não-limitante. Na avaliação de remoção de cor, foi observado que o uso de concentrações iniciais elevadas de Fe^{+2} resultou em maior cor final no processo Fenton, enquanto a diferença foi menos significativa quando concentrações iniciais menores de Fe^{+2} foram utilizadas. Isso foi atribuído à formação de complexos orgânico-ferrosos como subprodutos da degradação de fenol, uma parte da qual foi degradada pelo tratamento com UV. Tanto o processo Fenton como

o foto-Fenton foram efetivos na remoção de fenol abaixo do nível estabelecido na norma chilena para descarga de efluentes líquidos.

ABSTRACT

MUÑOZ SANTIBAÑEZ, Alejandro Enrique, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2011. **Fenton and photo Fenton processes for removal of phenols in effluents from a kraft pulp mill.** Adviser: Ann Honor Munteer. Co-Advisers: Cláudio Mudado Silva and Helio Garcia Leite.

The aim of this work a laboratory scale evaluation of alternatives to conventional effluent treatment that result in degradation of phenolic and colored compounds. The advanced oxidation Fenton and photo Fenton processes were shown to be alternatives to low-efficiency conventional processes. These processes are based generation of highly oxidative hydroxyl radicals. In the Fenton process, ferrous ions react with hydrogen peroxide to generate hydroxyl radicals. The photo Fenton process is a variation that uses Fenton's reagent ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) in the presence of UV radiation to increase hydroxyl radical formation. The combined mill effluent was characterized to identify parameters with the greatest deviation from permitted discharge limits. The phenol index was the only parameter whose value was greater than the regulated limit prior to secondary treatment. Sector effluents were thus characterized to identify the main sources of phenolic compounds in the combined effluent and it was found that the dirty condensates contained the highest loads. Dirty condensate from Line 1 was used in the study because, although Line 2 effluent contained a higher phenolic load, it was not operating at the time of the study. Phenolic compound degradation was not found to be significantly different using the Fenton and photo Fenton processes. In both, degradation occurred in two stages, most of the degradation occurred in the first energetic stage, followed by a slower second stage. The degradation kinetics were related to hydroxyl radical concentration. The oxidation of Fe^{+2} to Fe^{+3} was fast and therefore a non-limiting step. During the study on color removal, it was found that using high initial Fe^{+2} concentrations resulted in higher final color in the Fenton Process, whereas when using low initial Fe^{+2} concentrations the difference was less significant. This was attributed to formation of ferrous organic complexes as subproducts of phenol degradation, part of which were degraded by UV treatment. Both Fenton and photo Fenton processes were effective in removing phenol to below the level established in the Chilean standard for effluent discharge.

RESUMEN

MUÑOZ SANTIBAÑEZ, Alejandro Enrique, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julio de 2011. **Proceso Fenton e foto-Fenton para la remoción de fenol de efluentes generados en una planta de celulose kraft.** Orientadora: Ann Honor Munteer. Consejeros: Cláudio Mudado Silva y Helio Garcia Leite.

El presente trabajo tiene por objetivo evaluar, a escala de laboratorio, alternativas al tradicional sistema de tratamiento de efluentes que permita degradar compuestos fenólicos y coloreados. Los procesos de oxidación avanzada (POAs) se presentan como una alternativa a los procesos convencionales de baja eficiencia. Estos procesos se basan en el gran poder oxidativo del radical hidroxilo, la principal especie reactiva generada por estos sistemas. Se consideró las reacciones Fenton y Foto-Fenton. En la primera, el ión ferroso reacciona con peróxido de hidrógeno y genera el radical Hidroxilo. El proceso Foto-Fenton es una variante del anterior, pues utiliza el reactivo Fenton en presencia de luz UV. Para el logro del objetivo planteado se caracterizó el efluente general, para así identificar las principales desviaciones de los parámetros regulados por la norma. Se encontró que el índice de Fenol es el único parámetro cuyo valor se encuentra sobre la regulación antes de comenzar su tratamiento secundario. Se caracterizó también los efluentes sectoriales, con el fin de identificar las principales fuentes de compuestos fenólicos del efluente general. Se utilizó el efluente “condensado sucio” de Línea 1, ya que si bien el efluente de Línea 2 tiene mayor carga fenólica, ésta no se encuentra en operación. La degradación de compuestos fenólicos no presentó diferencias significativas al utilizar el proceso Fenton o Foto-Fenton y se caracterizó por dos etapas, la primera es enérgica y ocurre la mayor parte de degradación, la segunda etapa ocurre degradación lenta. Esto se correlaciona con la concentración de radicales hidroxilo. La oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} es rápida por lo que no limita la reacción. En el estudio de la coloración, se encontró que al utilizar concentraciones iniciales altas de Fe^{+2} el color final es mayor al usar el Proceso Fenton; a bajas concentraciones del ión la diferencia se hace menos significativa. Esto se explica por la formación de complejos orgánicos ferrosos como producto colateral de la degradación de fenol, parte de ellos se degradarían con el tratamiento UV. Tanto el proceso Fenton como Foto-Fenton, son efectivos en la remoción de fenol, permitiendo su uso cumplir con la normativa Chilena para descarga de residuos industriales líquidos.

1. INTRODUCCIÓN

Una gran parte de los vertidos líquidos que genera la industria de celulosa contienen una mezcla compleja de constituyentes orgánicos. La formación de estos compuestos en los efluentes estará determinada por el tipo de materia prima y el proceso productivo empleado.

Algunos de estos compuestos son tóxicos y poco biodegradables, como los compuestos fenólicos, lo cuales resultan ser altamente contaminantes, ya que no pueden ser degradados por procesos de tratamiento biológicos convencionales (Poloni M. et al., 2004). El objetivo de dichos procesos de tratamiento es depurar los efluentes antes de ser descargados al cuerpo receptor, para cumplir con las normativas vigentes, pues cuando estos no son removidos producen toxicidad en el efluente e impacto en el cuerpo receptor.

Aquí se halla la importancia de los procesos de oxidación avanzada (POAs) como una alternativa atractiva a los sistemas de tratamiento habituales, debido a su forma eficiente de eliminar dichos compuestos. Aunque los costos energéticos y de reactivos pueden constituir un factor limitante para su implementación industrial (Gutierrez F. et al., 2004).

Los POAs se basan principalmente en la generación y uso de una especie transitoria altamente reactiva: el radical hidroxilo. Estas reacciones han sido un gran aporte en eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales, tales como los que se generan en la industria de celulosa y papel (Perez M. et al., 2004). Los radicales hidroxilos oxidan una gran variedad de moléculas orgánicas y en la mayor parte de los casos pueden lograr su destrucción completa (Haag W. et al., 1992).

La reacción de Fenton es una forma eficiente de producir radicales hidroxilos mediante el uso de peróxido de hidrógeno con sales ferrosas (Gutierrez F., 2004; Perez M., 2002; Peiro A., 2003; Bigda R. et al., 1995). La reacción de Fenton puede definirse como la generación catalítica de radicales hidroxilo a partir de la reacción en cadena entre el ión ferroso y el peróxido. Últimamente, se ha estudiado el incremento del poder oxidativo de la reacción de Fenton empleando radiación UV o UV/visible, lo que se conoce como reacción de Foto-Fenton.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Evaluar y comparar a escala de laboratorio la efectividad del proceso Fenton y Foto-Fenton en la eliminación de compuestos fenólicos y color contenidos en los efluentes generados de Planta Arauco.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar los efluentes sectoriales de Celulosa Arauco y Constitución, Planta Arauco.
- Evaluar la capacidad depurativa del sistema Fenton y Foto-Fenton para efluentes de proceso bajo diferentes condiciones de operación.
- Identificar rango de operación óptimo para sistemas Fenton y Foto-Fenton en términos de capacidad de degradación de compuestos fenólicos y coloreados.
- Proponer un modelo de cinética para la remoción del Fenol.
- Determinar factibilidad de cumplir con la legislación ambiental utilizando los sistemas de tratamientos Fenton y Foto-Fenton como sistema alternativo a la laguna de aireación.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Efluentes

Los efluentes se diferencian por su materia prima, eucalipto y pino, los cuales se caracterizan físico-químicamente, mediante parámetros como DQO, DBO₅, índice de fenol, color verdadero, conductividad y pH, entre otros. Planta Arauco monitorea diariamente la calidad de su efluente tratado, observándose variaciones en los resultados respecto a los ensayos físico-químicos y microbiológicos. Estas oscilaciones señalan problemas en el sistema de tratamiento de los efluentes (disminución de la densidad y abundancia de microorganismos responsables de la degradación de los compuestos) y/o grandes variaciones en las características fisicoquímicas y toxicológicas.

3.2 Legislación

El monitoreo y la calidad del efluente generado en el proceso industrial de Celulosa Arauco y Constitución S.A. Planta Arauco se encuentran regulados por Decreto Supremo y resoluciones:

- Norma de Emisión D.S. N° 90/2000.
- Resolución SISS N° 1984/99.
- Resolución Ord. N° 12600/941 VRS. de la Dirección General del Territorio Marítimo y de la Marina Mercante.

3.3 Fenoles

Los fenoles son compuestos orgánicos de estructura básica C_6H_5OH . Algunas estructuras fenólicas típicas presentes en los efluentes de la industria de celulosa se presentan en la Figura 1.

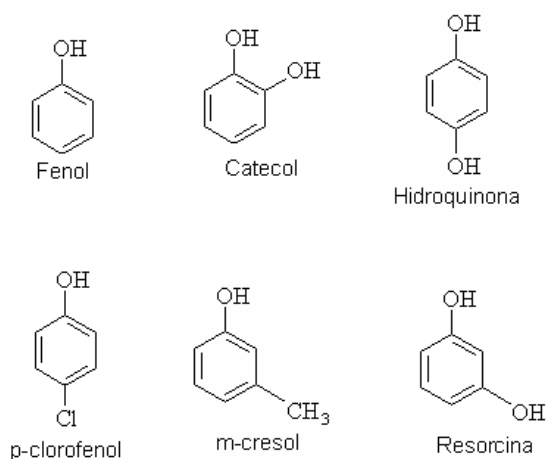


Figura 1: Estructuras fenólicas típicas en efluentes de industrias de celulosa (Francis et al.,2006).

3.3.1 Propiedades Físicas

El fenol es más soluble en agua que otros fenoles, con una solubilidad de 7 [g] en 100 [g] de agua a 25°C. La solubilidad de los compuestos fenólicos aumenta a medida que se incrementa el número de grupos hidroxilo (OH) en el anillo aromático, como se nota en las especies hidroquinona, catecol y resorcinol, las cuales presentan una solubilidad a 25°C de 8, 45 y 123[g] en 100[g] de agua, respectivamente(Morrison et al.,1990).

El fenol puro y los fenoles sustituidos suelen ser sólidos cristalinos e incoloros. No obstante, los fenoles experimentan una rápida oxidación a compuestos orgánicos de color con estructuras de tipo quinónica u otras.

3.3.2 Propiedades Químicas

La elevada reactividad de los fenoles suele ser una de sus propiedades químicas más importantes, donde destacan las reacciones de oxidación y de formación de sales y ésteres.

Oxidación:

La oxidación se puede realizar por des hidrogenación o por adición de un oxidante como cloro, permanganato de potasio o incluso oxígeno, obteniéndose como producto la benzoquinona, compuesto de color amarillo. Las benzoquinonas sustituidas son amarillas, naranjas o rojas. Su fácil formación es la causa de la

aparición de impurezas de color en la mayoría de las muestras de fenoles (Morrison et al., 1990).

Formación de Sales:

Los fenoles, al igual que los alcoholes, experimentan reacciones que incluyen la ruptura del enlace oxígeno-hidrógeno del grupo OH. El carácter ácido de los fenoles radica en la relativa estabilidad de los aniones que se forman en la ionización, y en el efecto de solvatación. El fenol reacciona con bases fuertes para formar las sales llamadas fenóxidos, algunas veces feonatos o fenolatos.

3.3.3 Toxicidad

El fenol puede entrar al cuerpo humano a través de aguas contaminadas, comidas u otros productos que contengan compuestos fenólicos. Es fácilmente absorbido a través de la piel o las mucosas, particularmente por el tracto gastrointestinal e igualmente puede ser inhalado en el aire o el humo (Dreisbach et al., 1980).

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1994), los pulmones, la mucosa gastrointestinal y el hígado constituyen los sitios más importantes del metabolismo fenólico. Además su acción corrosiva mata las terminaciones nerviosas y causa necrosis muscular, acidosis metabólica, hiperventilación, disnea, insuficiencia y lesiones renales, colapso cardiovascular y trastornos neurológicos (Litter et al., 1986).

En la Tabla 1 se presenta información del lugar ocupado por los compuestos fenólicos de acuerdo a su toxicidad, según una lista publicada por la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) en 1991, asignando un puntaje total de acuerdo a diversos parámetros, otorgando un nivel de toxicidad.

Tabla 1: Compuestos fenólicos clasificados por la EPA.

Puesto	Nombre del compuesto	Puntaje total
31	Pentaclorofenol	1028
85	Fenol	804
94	2,4,6 -Triclorofenol	780
115	2,4,5 -Triclorofenol	754
121	2,4-Dinitrofenol	735
130	2,4-Dimetilfenol	708
143	Tetraclorofenol	662
243	2,4-Diclorofenol	507
245	2-Clorofenol	493

En la Tabla 2 se muestra la toxicidad del fenol en función de su concentración. La intoxicación por fenol produce coma, convulsiones, hemólisis, edema cerebral y pulmonar, provocando la muerte por falla respiratoria o shock. A largo plazo se han observado mutaciones, lesiones cromosómicas, y efectos en el ADN. Además tiene efectos activadores de cáncer (Tejedor et al., 2000).

Tabla 2: Toxicidad del fenol según su concentración (Tejedor A. et al., 2000).

Concentración	Toxicidad
1.500 [mg/kg]	Dosis oral letal para un adulto.
>200 ppm	Inhibe la actividad biológica del suelo se torna bactericida.
5-25 ppm	Dosis letal para la vida acuática.
2-2.5 ppm	Le da al agua de beber sabor y olor característico, cuando es combinado con cloro.

3.3.4 Tratamientos para Remoción de Fenoles

Algunos de los tratamientos convencionales para la remoción de fenoles son:

- *Extracción por solvente*: Proceso en el cual se utiliza un solvente insoluble para el cual el fenol tiene gran afinidad, lográndose la transferencia del contaminante desde la fase acuosa hacia el solvente.

- *Adsorción*: Los compuestos fenólicos se pueden adsorber sobre materiales como carbón activado, resinas poliméricas sintéticas y biopolímeros (Alzate et al., 2000). Una vez que el contaminante se encuentre adsorbido se debe realizar algún tratamiento para reutilizar el adsorbente y obtener el fenol a mayor concentración.
- *Tratamiento electroquímico*: Consiste en la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos. En uno de ellos ocurren reacciones de oxidación (ánodo compuesto de hierro) mediante las cuales se obtiene el Fenton mientras que en el otro tienen lugar reacciones de reducción (cátodo de grafito o carbón vítreo) formando $\bullet\text{OH}$ principal responsable de la mineralización (Monterroza et al., 2000).
- *Biodegradación*: Este proceso utiliza los compuestos presentes en el agua (en este caso el contaminante) como fuente de carbono y energía, transformándolos en biomasa, gas carbónico y otros intermediarios.

Otros procesos utilizados son intercambio iónico, oligomerización enzimática e incineración.

3.4 Procesos de Oxidación Avanzada

Los POAs son procesos de oxidación que involucran frecuentemente la generación y uso de especies químicas altamente reactivas tal como es el caso de los radicales hidroxilos. Estos procesos son de interés académico e industrial, debido a su aplicación en tratamientos de aguas residuales y recuperación de suelos que contienen compuestos orgánicos no biodegradables (Nogueira et al., 2005).

El radical hidroxilo es poco selectivo, lo cual resulta conveniente si se desea tratar aguas con múltiples componentes. Estos radicales libres son capaces de convertir por degradación oxidativa los contaminantes presentes en los residuos industriales líquidos (RIL), en sustancias que son inocuas para el medio ambiente.

Dependiendo de la naturaleza de las especies orgánicas son posibles dos tipos de ataque. En el primero la materia orgánica mineraliza, es decir, se convierte en CO_2 y H_2O , como ocurre con alcanos y alcoholes (esto se expone en la Figura 2 para el caso del fenol); En el segundo los radicales hidroxilo se adicionan al

contaminante, como es el caso de olefinas y compuestos aromáticos (Cabala et al., 2005).

La versatilidad de los POAs radica en el hecho de existir varias alternativas para la generación de radicales Hidroxilo, como por ejemplo, la combinación de oxidantes como ozono y peróxido de hidrógeno (con UV), con catalizadores como iones metálicos o semiconductores.

Los procesos de oxidación avanzada pueden usarse como una etapa previa al tratamiento biológico, para aumentar la biodegradabilidad de las aguas residuales, esto siempre y cuando se generen compuestos intermedios fácilmente degradables por el tratamiento biológico.

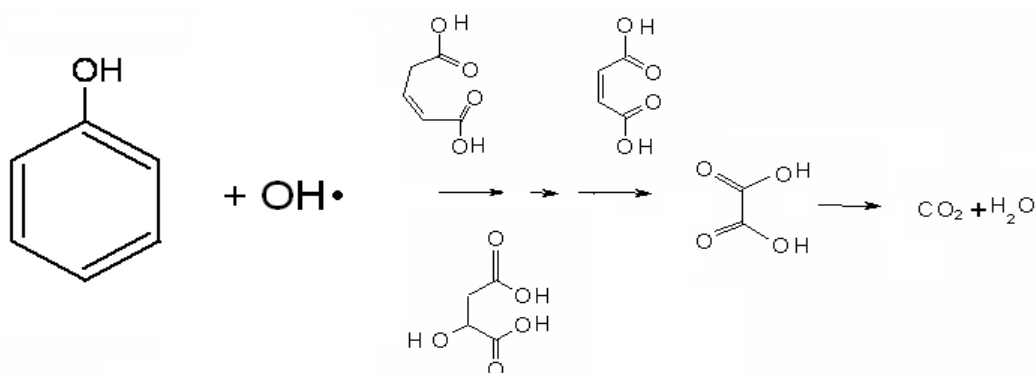


Figura 2: Acción del radical hidroxilo sobre fenol.

Ventajas de los POAs:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- No se forman subproductos de reacción, o lo hacen en baja concentración.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos, con la excepción del tratamiento Fenton.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten el tratamiento biológico.

- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucho menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos que luego pueden ser depurados por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.

Desventajas de los POAs:

Utilizan reactivos costosos tales como peróxido de hidrógeno u ozono, por lo que debe restringirse a situaciones en las que otros procesos más baratos, como los biológicos, no sean posibles. El máximo potencial se consigue cuando se logra integrar con otros tratamientos para así obtener el más bajo costo (Rojas et al., 2005).

3.4.1 Reacción Fenton (sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$)

La reacción de Fenton es muy usada y estudiada, se basa en la transferencia de un electrón entre el peróxido de hidrógeno y un metal que actúa como catalizador homogéneo. El más común de los metales usados es el hierro. La reactividad de este sistema fue observado por primera vez en 1930 por su creador H.J.H. Fenton, pero su utilidad no fue reconocida hasta 1984 donde fue propuesto un mecanismo basado en el radical hidroxilo. El radical hidroxilo es el segundo compuesto con mayor potencial de oxidación después del flúor, tal como se observa en la Tabla 3. Este radical libre es extremadamente reactivo y se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido.

De la Tabla 3 también es evidente que el peróxido de hidrógeno tiene mayor potencial oxidoreductor que el cloro o el dióxido de cloro, por ejemplo. Además durante el proceso catalítico el peróxido de hidrógeno se puede convertir en radicales hidroxilo.

Tabla 3: Potenciales óxido reducción de algunos agentes oxidantes (Legrini O. et al., 1993).

Oxidante	$E^0(25^\circ\text{C})$ [V]
Flúor	3,03
Radical Hidroxilo	2,80
Ozono	2,07
Peróxido de Hidrógeno	1,78
Radical Perhidroxilo	1,70
Permanganato de Potasio	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36

Se reconocen numerosas ventajas de aplicar este método, una de ellas es que el Fe^{+2} es abundante, fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas de oxidación y no hay problemas de transferencia de materia asociados (Cabala et al., 2005).

Usos

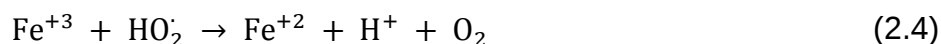
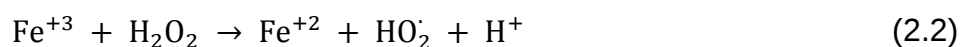
Este proceso puede ser usado en el tratamiento de efluentes industriales con las siguientes acciones:

- Eliminación de compuestos orgánicos.
- Reducción de la toxicidad.
- Mejora de la biodegradabilidad.
- Retiro de DBO/DQO.
- Reducción del color.

Mecanismo General

El proceso Fenton consiste en agregar al efluente una cantidad determinada de peróxido de hidrógeno y de ión ferroso, el cual se puede obtener de distintas sales. Se puede dividir en dos etapas de producción de radicales hidroxilo. La primera se denomina $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, la cual es rápida, y la segunda se denomina $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$, donde la oxidación es más lenta que la primera.

Las principales reacciones del proceso son:



Después de la adición de ambos reactivos, el peróxido de hidrógeno se descompone y se forman radicales hidroxilo, como se muestra en la reacción (2.1), la cual es bastante rápida, pero un exceso de iones Fe^{+2} puede producir atrapamiento de los radicales hidroxilos, como lo muestra la reacción improductiva (2.3). A su vez el Fe^{+3} puede ser regenerado mediante las ecuaciones (2.2) y (2.4), pero estas reacciones son muy lentas, siendo este el mayor problema para mantener la cadena redox.

Requisitos

Existen algunos parámetros básicos para obtener el resultado óptimo, tales como una relación entre peróxido y ión ferroso entre 5:1 y 100:1. Es importante no sobre dosificar el catalizador, pues un exceso provocaría la reacción indeseada (2.3).

El pH más adecuado para la reacción varía entre 3 y 5. Un pH inferior frena la reacción mientras que a un pH demasiado alto se genera la precipitación de hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})$ y la descomposición de H_2O_2 a oxígeno y agua. El valor óptimo se sitúa alrededor de 3,5 (Companioni et al., 2003).

Dado que las sales de hierro también producen descomposición del peróxido de hidrógeno, se debe procurar no dosificar un exceso de catalizador. El Fe^{+3} también se puede usar como catalizador aunque su eficacia es menor al Fe^{+2} .

3.4.1 Reacción Foto-Fenton (sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$)

Este proceso de oxidación implica la formación de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno y reacciones de propagación. El mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis es la ruptura del enlace O–O, por acción de la

radiación ultravioleta para formar dos radicales hidroxilos, tal como se muestra en la reacción (2.6):

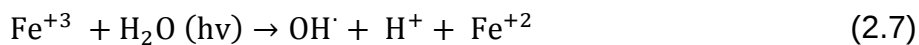


Autores (He, 2004; Rossetti et al., 2004) plantean que el ión férrico en solución acuosa y en condiciones ácidas (pH 3), se encuentra formando el complejo $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$. Este complejo absorbe radiación, foto-reduciéndose, y de esta manera se incrementaría el poder oxidante de la reacción de Fenton, incorporando una fuente de radicales hidroxilos altamente reactivos.

En términos generales, se espera que un incremento en la concentración de peróxido y hierro en forma ilimitada, implicaría un incremento en la degradación fenólica. De acuerdo a lo encontrado en la literatura (Poloni, 2004; Cabala, 2005; Companioni et al., 2003) existen valores límites ya sea del punto de vista concentración y razón, que acotan la eficiencia del tratamiento Foto-Fenton.

Mecanismo general

El proceso de regeneración de los iones ferrosos en el mecanismo Fenton, se ve estimulado en presencia de rayos UV/luz visible, como se ve en la reacción (2.7), la cual muestra la regeneración fotoquímica de los iones ferrosos por foto-reducción de iones férricos. La nueva generación de iones ferrosos, reacciona con peróxido de hidrógeno generando nuevamente radicales hidroxilos y iones férricos con lo que el ciclo continúa.



3.5 Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2)

El peróxido de hidrógeno es un ácido débil, incoloro y miscible en agua en todas proporciones, con un pKa igual a 11,5. Está constituido por cuatro átomos que conforman una estructura apolar (Melo et al., 2001). Su peso molecular es de 34,01 [g/mol] con una densidad de 1,11[kg/L].

En el proceso Fenton, al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno se incrementa la producción de radicales hidroxilo, que reaccionan posteriormente con el contaminante orgánico para degradarlo. Cuando la concentración de H_2O_2 es

muy alta, puede competir con el contaminante para reaccionar con los radicales hidroxilo (Rossetti et al., 2001).

3.6 Hierro

Es un elemento metálico, buen agente reductor y, según las condiciones, puede oxidarse al estado +2 +3 o +6. En la mayor parte de los compuestos el hierro está presente como ión ferroso o el ión férrico, como una unidad distinta.

Por lo común, los compuestos ferrosos son de color amarillo claro hasta café verdoso oscuro; el ión hidratado $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$, que se encuentra en muchos compuestos y en solución es verde claro. Este ión presenta poca tendencia a formar complejos de coordinación, excepto con reactivos fuertes, como el ión cianuro, las poliaminas y las porfirinas.

El ión férrico, por razón de su alta carga (+3) y su tamaño pequeño, tiene una fuerte tendencia a capturar aniones. El ión hidratado $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, que se encuentra en solución, se combina con OH^- , F^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , N_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ y otros aniones para formar complejos de coordinación.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Elección Del Efluente

Estudios anteriores (Cabala P. et al., 2005) sobre la remoción de fenol mediante el sistema Fenton y Foto-Fenton, concluyen que el proceso implica un alto costo, por lo que se experimentó con los efluentes sectoriales con mayor carga de fenol en un menor volumen de efluente, haciendo más factible en términos económicos llevar a la práctica el proyecto.

El criterio de selección entre los efluentes sectoriales se basó en los parámetros Índice de fenol, caudal y DBO₅. Se requiere que el efluente contenga una carga considerable de fenol, y que además posea una baja cantidad de componentes orgánicos, pues éstos pueden consumir peróxido de hidrógeno, lo que aumenta el tiempo de remoción y uso de reactivos.

La búsqueda del efluente se confinó al sector de Línea 1, ya que la Línea 2 se encuentra fuera de servicio.

4.2 Procedimiento Experimental

4.2.1 Diseño Experimental

Se evalúa el efecto de cuatro variables, concentración de H₂O₂, concentración de Fe⁺², radiación UV y tiempo de reacción sobre la remoción de contaminantes.

Para la remoción de fenol y del color se planificó la experimentación según un diseño factorial 2⁴, con dos puntos centrales y cuatro variables. Esta metodología consiste en seleccionar un número fijo de niveles para cada variable y realizar experimentos con todas las combinaciones posibles. El modelo arrojó una matriz de 16 experimentos.

De acuerdo a la literatura (Poloni M., 2004; Gutierrez F., et al., 2001), las concentraciones típicas de trabajo para el peróxido no superan las 500 [ppm] estando las concentraciones H₂O₂:Fe⁺² en relación 5:1. Por lo tanto los niveles alto y bajo seleccionados para cada variable fueron, respectivamente: tiempo de residencia 60–1 [min], peróxido de hidrógeno 1000–200 [mg/L], ión ferroso 200–40 [mg/L].

En la Tabla 4 se resume las combinaciones de concentraciones estudiadas en laboratorio.

Tabla 4: Matriz Experimental.

Nº ensayo	H ₂ O ₂ [mg/L]	Fe ⁺² [mg/L]	Tiempo [min]	V
1	200	40	1	
2	1000	40	1	
3	200	200	1	
4	1000	200	1	
5	200	40	60	
6	1000	40	60	
7	200	200	60	
8	1000	200	60	
9	200	40	1	
10	1000	40	1	
11	200	200	1	
12	1000	200	1	
13	200	40	60	
14	1000	40	60	
15	200	200	60	
16	1000	200	60	

Para el estudio de la cinética de la reacción se realizaron los ensayos mostrados en la Tabla 5, los cuales corresponden a la concentración máxima de reactivos establecida para distintos tiempos de reacción.

Tabla 5: Matriz experimental para la determinación de la cinética de degradación de fenol.

Nº Ensayo	H ₂ O ₂ [mg/L]	Fe ⁺² [mg/L]	Tiempo [min]
1	1000	200	1
2	1000	200	5
3	1000	200	10
4	1000	200	20
5	200	40	1
6	200	40	5
7	200	40	10
8	200	40	20
9	200	40	40
10	200	40	60

4.2.2 Equipo Experimental

El equipo experimental para el sistema foto-catalítico, que se utiliza está compuesto por:

- Cámara de luz controlada Datacolor True-View 2.
- 2 Agitadores magnéticos.
- 2 Vasos de precipitado.

En la Figura 3 se presenta una fotografía del equipo Foto-catalítico utilizado para el desarrollo de los experimentos.



Figura 3: Equipo oxidativo UV / Fenton.

El recipiente de reacción es un vaso precipitado de 250 [mL], que homologa un reactor *batch*. En dichos vasos se agrega el efluente a tratar, junto a los reactivos (H_2O_2 / Fe^{+2}). Los vasos están situados sobre agitadores magnéticos. Este sistema se encuentra dentro de un fotorreactor, necesario para realizar las experiencias Foto-Fenton, pues irradia luz UV.

La cámara de luz controlada ejerce la función de medida de seguridad, pues impide el paso de la luz UV, que produce daño a la vista luego de una exposición prolongada. Además, permite que los haces de luz UV se reflejen, permitiendo una incidencia homogénea en el recipiente.

A menor distancia del agua respecto al punto de emisión de los rayos, mayor será la intensidad de los mismos y por tanto la reacción Foto-Fenton será más eficiente. Se indica por regla general, que no deben existir más de 75 [mm] de profundidad de agua, esto es para asegurar que cada porción de la misma sea alcanzada por los rayos debidamente. Lo anterior es solucionado en parte por la agitación de la solución y la reflexión de los rayos.

4.2.3 Degradación del Efluente

A continuación se describe el procedimiento experimental utilizado para lograr la degradación del condensado, mediante la mineralización de compuestos fenólicos, vía proceso Fenton y Foto-Fenton:

- Se tomó una muestra de efluente.

- Se ajustó el pH del efluente entre 2 y 4, agregando ácido ortofosfórico al 10%.
- Se agregó Fe^{+2} al matraz aforado de 250 [mL], de acuerdo a las concentraciones requeridas.
- Se agregó H_2O_2 al 30%, según concentraciones requeridas, al mismo matraz aforado.
- Se vació el efluente hasta el aforo.
- Se llevó la mezcla del efluente con los reactivos a un vaso precipitado de 250 [mL].
- Se encendió el agitador magnético.
- Se encendió la lámpara UV.
- Se apagó la luz UV una vez transcurrido el tiempo de reacción.
- Se agregó amoníaco al 25%, para llevar el pH de la muestra entre 7 y 8 con el fin de precipitar el Fe^{+3} .
- Se eliminó el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado, mediante filtración.

4.2.4 Determinación de Fenoles Totales

Se sigue el procedimiento utilizado por el Laboratorio de RIL para la determinación del índice de fenol en aguas residuales (norma Chilena), de Planta Arauco de Celulosa Arauco y Constitución S.A.

El detalle del procedimiento utilizado para la determinación de fenoles totales se presenta a continuación (Pettinger., et al., 1991):

- Agregue con probeta 25 [mL] de solución de cloruro de amonio al 2% y ajuste a pH 9,8-10,2 con amoníaco al 25 %.
- Agregue con pipeta parcial 1,0 [mL] de solución 4-aminoantipirina al 2% y mezcle.
- Agregue con pipeta parcial 1,0 [mL] de solución de hexacianoferrato de potasio (III) y mezcle.
- Después de 15 [min], mida la concentración de fenol [mg/L] del destilado y del patrón, a 500 [nm], en el espectrofotómetro calibrado con el blanco de reactivos (HACH DR-5000).

4.2.5 Determinación de Color Verdadero

Se sigue el procedimiento utilizado por el Laboratorio de RIL (norma chilena) para la determinación del color en aguas residuales, de Planta Arauco de Celulosa Arauco y Constitución S.A.

- Se toman 50 [mL] de muestra.
- El pH es ajustado a alrededor de 7,6 (NaOH o HCl), para medir la absorbancia en el espectrofotómetro a 465 [nm] (A).
- Se filtra con un filtro de fibra de vidrio de 1,5 micrones de retención (Whatman 934-AH), utilizando un equipo de filtración a vacío.
- Se efectúa la medición en espectrofotómetro HACH DR-5000 (EAM). La unidad de medición es [mg/L Pt-Co].

4.3 Modelo matemático para la descomposición de Fenol

De la ecuación de continuidad:

$$\rho \frac{D\omega_i}{Dt} = -(\nabla \cdot j_i) + r_i = \rho D_{ij} \nabla^2 \omega_i + r_i$$

Anulando el término difusivo, para el sistema de reacciones se tiene

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum \pm \alpha_{i,n} r_n$$

Se propone un modelo cinético de tipo elemental, de la forma

$$r_n = k_n \prod_{j=1}^m c_j^{\alpha_{j,m}}$$

por lo que

$$\rho \frac{dC_i}{dt} = \sum_n \pm \alpha_{i,n} k_n \prod_{j=1}^m c_j^{\alpha_{j,m}}$$

Se resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de forma numérica, considerando su rigidez utilizando la rutina ode23s en MATLAB.

Dado un valor inicial, los datos discretos obtenidos se calculan e interpolan mediante splines cúbicas. Se resuelve utilizando una adaptación al método del

Disparo que considera valores de concentración de fenol intermedios y en la frontera. Para lo cual se escriben las velocidades específicas de reacción como parte integral del sistema de ecuaciones diferenciales

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_n \pm \alpha_{i,n} k_n \prod_{j=1}^m c_j^{\alpha_{j,m}}$$

$$\frac{dk_i}{dt} = 0$$

En la iteración se utiliza el método de Newton-Raphson, ya que es contractivo (por lo tanto convergente por teorema, al utilizar un valor inicial en la vecindad de la solución), o en forma equivalente se cumple que el determinante de la matriz Jacobiana del sistema es menor a la unidad

$$\|J_x^f\| < 1$$

Para encontrar el valor inicial adecuado se puede utilizar prueba y error o métodos más sofisticados como el de Homotopía y Continuación. Teniéndose que,

$$\bar{c}(t) = \bar{c}(0) + \int_0^t \left[\sum_n \pm \alpha_{i,n} k_n \prod_{j=1}^m \bar{c}_j^{\alpha_{j,m}} \right] dt$$

y sabiendo que, cuando las velocidades específicas de reacción son nulas, las concentraciones de los componentes son invariantes en el tiempo, es posible plantear una Homotopía de la forma

$$\bar{F}(\bar{x}, \varepsilon) = \bar{f}(\bar{x}) + (\varepsilon - 1)\bar{f}(\bar{x}_0)$$

donde se cumple que cuando ε es cero, $\bar{x} = \bar{x}_0$ (conocido) es raíz de $\bar{F}$. Cuando ε es unitario, la solución del sistema de ecuaciones es desconocida.

$$\bar{f}(\bar{k}) = \bar{c}_i(t) - \bar{c}_i(0) - \int_0^t \left[\sum_n \pm \alpha_{i,n} k_n \prod_{j=1}^m \bar{c}_j^{\alpha_{j,m}} \right] dt$$

De aquí, el conjunto

$$\varphi = \{x(\varepsilon) | 0 \leq \varepsilon \leq 1\}$$

define un arco que conduce a la solución del problema ($\varepsilon=1$) desde el caso particular conocido ($\varepsilon=0$).

Derivando la Función $\bar{F}$ se tiene

$$d\bar{F}(\bar{x}, \varepsilon) = [\bar{\mathbb{J}}_{\bar{x}}^{\bar{f}}] d\bar{x} + \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = 0$$

Por lo que,

$$\bar{x}(\varepsilon = 1) = - \int_0^1 [\bar{\mathbb{J}}_{\bar{x}}^{\bar{f}}]^{-1} \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon$$

es una primera aproximación en la vecindad de la solución.

5. RESULTADOS

En esta sección se encuentran los resultados obtenidos para la caracterización de los efluentes sectoriales, correspondiente al proceso de selección del efluente a tratar, junto con la oxidación de compuestos fenólicos y la remoción de color del efluente sectorial conocido como Condensado Sucio Línea 1, proveniente de Planta Celulosa Arauco, mediante sistemas de tratamiento Fenton y Foto-Fenton.

Se evaluó el efecto de la concentración de ión ferroso y del peróxido de hidrógeno, tiempo de reacción y radiación ultravioleta, sobre el Índice de Fenol y nivel de color. Además se determinó la cinética de la reacción.

De acuerdo a los objetivos planteados, primero fue necesario realizar una caracterización físico-química del Condensado Sucio Línea 1, con el fin de conocer las propiedades del efluente sectorial a tratar. La Tabla 6 muestra estos resultados.

Tabla 6: Caracterización físico-química del Condensado Combinado a tratar.

Concentración Fenol [mg/L]	Coloración [mg/L Pt-Co]
15	270

5.1 Muestro de RIL

A partir de Enero del 2009 se realizó un muestreo mensual del efluente general a la entrada y salida de la laguna de aireación, para caracterizar y determinar la significancia de cada uno de los parámetros exigidos por norma. Estas muestras fueron tomadas por el Laboratorio de RIL de Planta Arauco y enviadas a un laboratorio externo.

En la Figura 4 se presenta los parámetros más relevantes, normalizados con respecto al Límite Máximo Permisible (LMP) según el DS 90/2000.

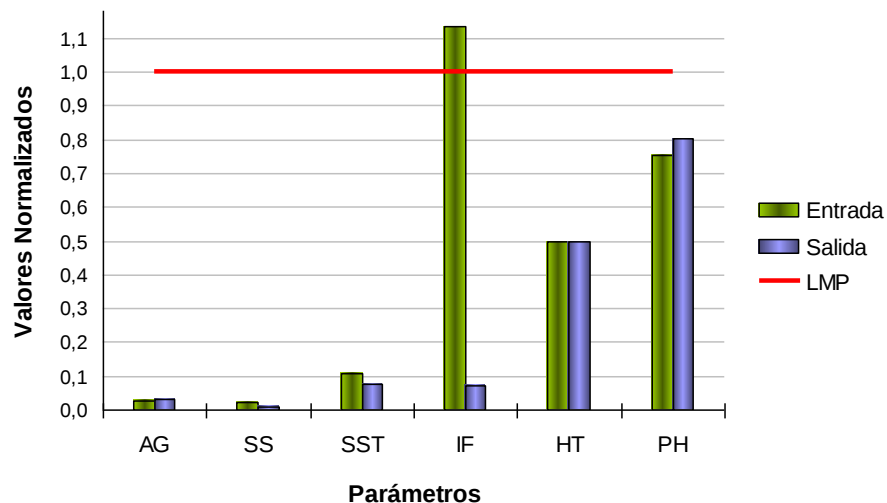


Figura 4: Promedio de parámetros normalizados en la laguna de aireación según DS 90/2000.

Se observa que todos los parámetros cumplen la norma antes de entrar al tratamiento secundario, exceptuando el Índice de Fenol. Por ello la remoción Fenol es un objetivo de creciente importancia considerando a futuro alguna reparación del sistema de tratamiento de efluentes convencional.

En el Anexo B se encuentran las Tablas con los resultados obtenidos para todos los parámetros a la entrada y salida de la laguna de aireación.

5.2 Caracterización de Efluentes Sectoriales

En las Tablas 7, 8, 9 y 10 se presentan algunas de las caracterizaciones físico-químicas de los efluentes sectoriales de Planta Arauco, esto para ambas líneas de producción.

Tabla 7: Caracterización físico química de los efluentes sectoriales de Línea 1.

Afluentes sectoriales Línea 1	Caudal [m ³ /día]	Color verdadero	DBO ₅ [mg/L]	Índice de Fenol [mg/L]
Digestor L-1	3099	257,7	8	11
Máquina L-1	3604	46,2	7	-
Blanqueo filtrado D ₀ A	3300	300,6	261	0,05
Blanqueo filtrado D ₀ B	3300	287,3	332	0,05
Blanqueo filtrado E ₀ A	3300	216	410	0,05
Blanqueo filtrado E ₀ B	3000	208,9	430	0,05
Blanqueo filtrado D ₁ B	2000	72,3	168	-
Rechazo limpiador 2 ^{rio}	700	27200	1668	7
Efluente madera Euca	1000	69,1	7	0,05
Blanqueo L-1	4000	56	7	
Condensado sucio L-1	2500	189,1	251	13

Tabla 8: Caracterización físico química de los efluentes sectoriales de Línea 2.

Efluentes sectoriales	Caudal m ³ /día	Color Verdadero	DBO ₅ [mg/L]	Índice de Fenol [mg/L]
Maquina	10700	64	22	-
Blanqueo filtrado etapa D ₀	22277	481	645	0,05
Blanqueo filtrado etapa E ₀	15169	641	203	0,05
Blanqueo filtrado etapa D ₁	1879	207	182	0,05
Blanqueo filtrado etapa E ₁	1680	119	10	0,05
Blanqueo filtrado etapa D ₂	1758	-	59	0,05
Condensado contaminado	1700	50	367	5,8
Efluente madera pino	4200	128	98	0,3
Planta agua clarificador	5000	67	-	-
Planta agua filtro	10000	-	2	-
Condesado proceso	300	31	614	7,59
Condensado combinado	3500	147	12	17,7
Cristalizador	100	156	18,9	-
Pozo 27 – caustificación	50	24	28	-
Pozo 3 - caustificación	1152	48	528	-
Pozo 2 – evaporadores	720	2675	594	-
Pozo 6 – caldera	100	707	1750	-
Lavado	1000	207	9	0,05
Digestores	1000	479	85	0,3
Efluente ácido	-	527	452	-
Efluente alcalino	-	713	252	-
Entrada clarificador	-	502	238	-

Tabla 9: Caracterización físico química de los efluentes sectoriales de Línea 2.

Efluentes sectoriales	pH	Conductividad [μS/cm]	Sodio [mg/L]	DQO [mg/L]
Maquina	4,9	222	45	64
Blanqueo filtrado etapa D ₀	2,4	6000	1780	1721
Blanqueo filtrado etapa E ₀	10,7	1955	1348	1230
Blanqueo filtrado etapa D ₁	3,0	1733	826	626
Blanqueo filtrado etapa E ₁	10,1	720	556	382
Blanqueo filtrado etapa D ₂	3,2	914	401	166
Condensado contaminado	9,1	34	11	825
Efluente madera pino	7,0	70	17	396
Planta agua clarificador	7,0	105	26	2186
Planta agua filtro	7,9	50	17	21,4
Condesado proceso	7,7	74	11	1048
Condensado combinado	8,2	150	34	349
Cristalizador	10,8	80700	81885	228
Pozo 27 – caustificación	11,3	1421	4	667
Pozo 3 - caustificación	10,7	576	240	46
Pozo 2 – evaporadores	10,7	1702	1066	2029
Pozo 6 – caldera	10,7	585000	56238	5453
Lavado	8,3	158	76	63
Digestores	10	589	281	866
Efluente ácido	2,4	4670	1460	1136
Efluente alcalino	10,9	3430	1854	748
Entrada clarificador	10,6	2283	1197	689

Se concluye que el mayor aporte de Fenol se encuentra en la línea de pino, pero al encontrarse la Línea 2 fuera de operación, la elección del efluente recayó en el Condensado Sucio de Línea 1.

Índice de Fenol

De las Tablas anteriores, se advierte que el efluente con mayor porcentaje de carga de Fenol en [kg/h] en la Línea 1 es el Condensado Sucio, como se muestra en la Figura 5.

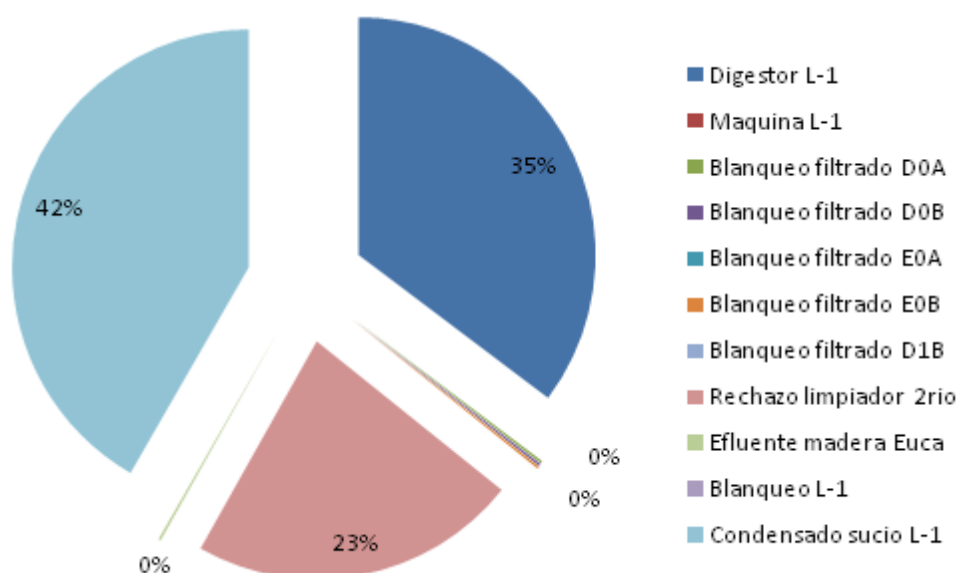


Figura 5: Porcentaje de carga de Fenol.

Color Verdadero

Al igual que para el índice de Fenol, de la Tabla 7 se desprende que el porcentaje de carga color más importantes está dado por el rechazo de los limpiadores secundarios, lo que se puede ver en la Figura 6.

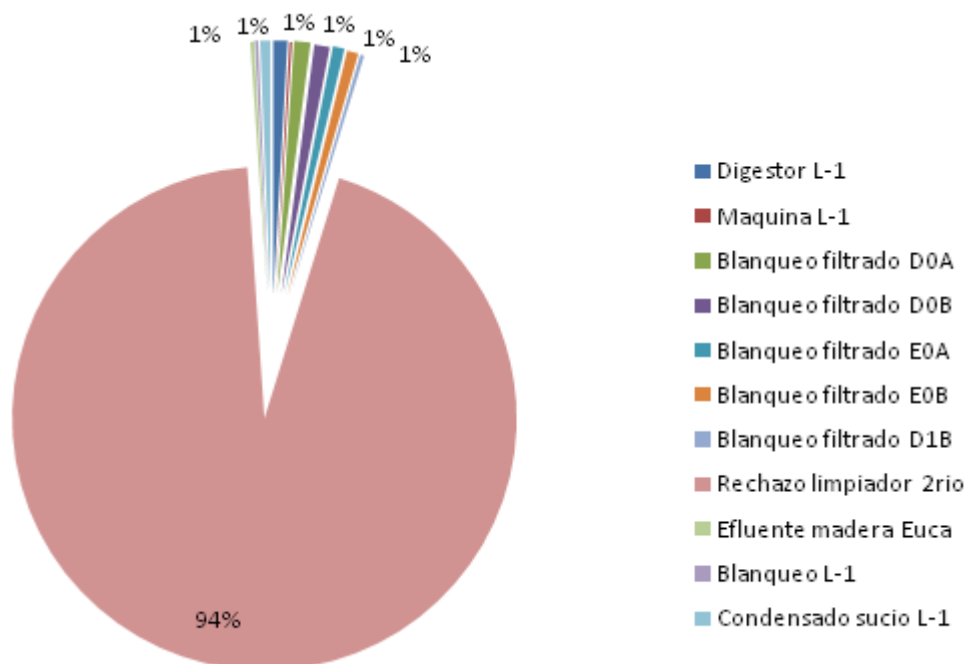


Figura 6: Porcentaje carga de Color.

El color en el efluente, es el resultado de la presencia de estructuras coloreadas que se forman durante el proceso de pulpaje, contenidas principalmente en la lignina. Las moléculas de estos compuestos poseen grupos funcionales denominados cromóforos, que absorben luz del espectro visible y son los responsables del color café de la pulpa cruda.

Se asume un rol predominante del doble enlace del anillo aromático en la lignina, como contribuyente a la formación de los grupos cromóforos, pero se desconoce con exactitud las reacciones involucradas.

Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅)

Tomando en cuenta la carga de cada efluente, se presentan a continuación en la Figura 7 los porcentajes carga DBO₅ para los efluentes sectoriales de línea 1, donde el rechazo de los limpiadores secundarios aporta el 47% de la carga.

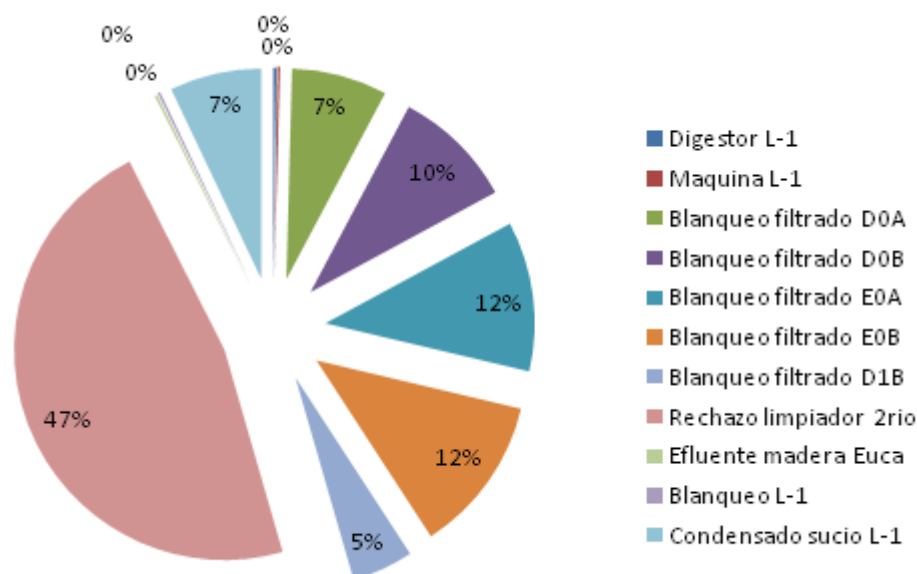


Figura 7: Porcentaje carga de DBO₅.

Acidez (pH)

Del estudio realizado se concluye que a valores de pH mayores a 11 hay presencia de licor negro concentrado o de otro álcali en el efluente, como ocurre a la salida del digestor de Línea 1. Se deduce también que para valores de pH menores a 5 existe la presencia de ácido, como se observa en las etapas ácidas de blanqueo (etapas D).

Conductividad y Sodio

La conductividad es una medida de la concentración iónica presente en el efluente. Destacan los iones de sodio, cloruro, sulfato, magnesio, clorato, potasio, aluminio y otros iones inorgánicos. Los efluentes que presentan las mayores conductividades poseen una gran cantidad de iones disueltos en la muestra, lo que se relaciona con la alta concentración de sodio en cada uno de ellos.

Compuestos Organoclorados (AOX)

Se analizó AOX sólo a los efluentes en las etapas de blanqueo, pues es en esta etapa donde se generan en mayor cantidad.

El blanqueo se lleva a cabo utilizando ClO₂, químico con un fuerte poder de oxidación que actúa en forma selectiva sobre la lignina, minimizando la generación

de AOX al romper los anillos aromáticos de la lignina, responsables de la formación de los componentes organoclorados hidrofóbicos como dioxinas y furanos. Notar que la mayor carga de AOX corresponde a los efluentes procedentes de las primeras etapas de blanqueo, en donde se utiliza ClO_2 .

Condensado Sucio

Se concluyó que el efluente que cumple los requisitos para la realización de este ensayo, es el Condensado Sucio de Línea 1, ya que la Línea 2 no se encuentra en operación.

5.3 Degradación de Fenol

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la degradación de Fenol comparando el tratamiento Fenton con el Foto-Fenton, para diversas concentraciones de peróxido de hidrógeno y hierro.

En la Figuras 8 y 9 se observan los resultados obtenidos para la degradación del Fenol, con tiempos de reacción de 1 y 60 minutos respectivamente.

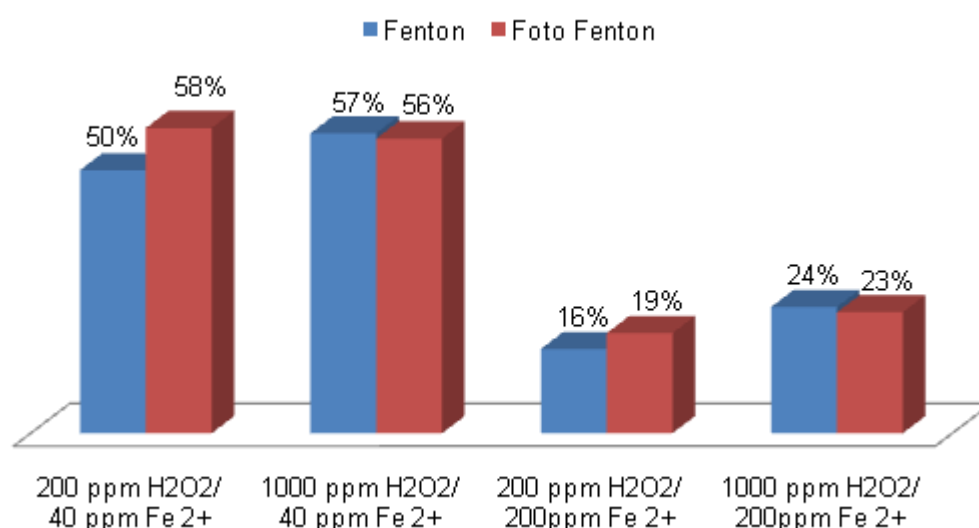


Figura 8: Porcentaje de degradación de Fenol utilizando procesos Fenton y Foto-Fenton para 1 minuto de reacción.

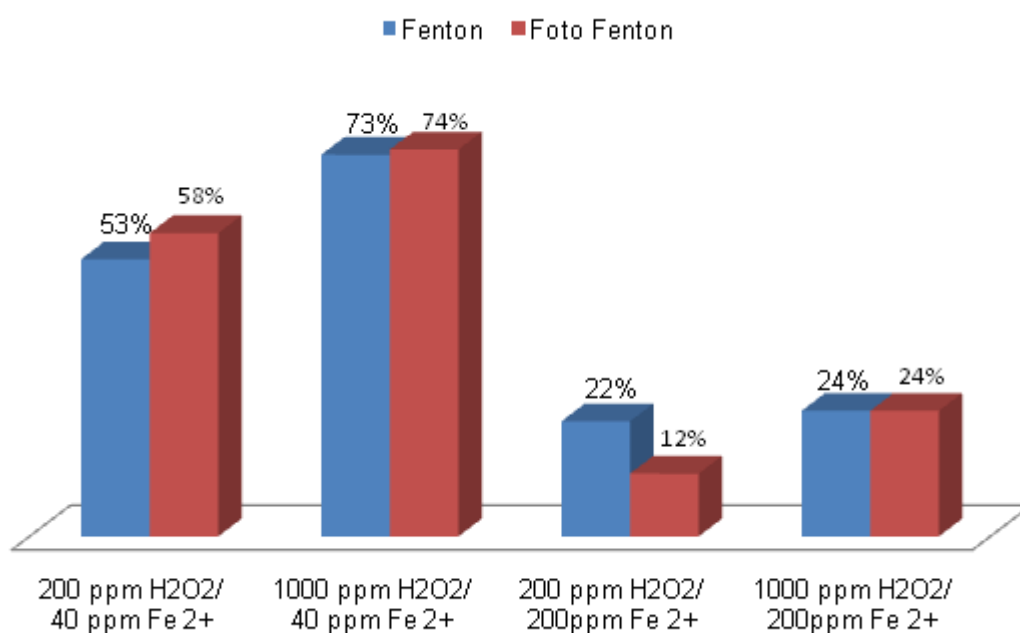


Figura 9: Porcentaje de degradación de Fenol utilizando procesos Fenton y Foto-Fenton a 60 minutos de reacción.

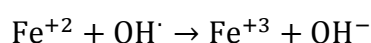
En los ensayos realizados, las diferencias entre el sistema Fenton y el Foto-Fenton no son apreciables, lo que concuerda con algunos casos encontrados en la literatura (Rossetti G., et al., 2004).

No hay una tendencia clara con respecto a cual sistema resulta más eficiente, pero se observa que la degradación de fenol en el proceso Fenton se ve favorecida al aumentar la concentración de H₂O₂ y disminuir la concentración de iones Fe⁺².

Esto se explica con la estequiometría de la reacción, existe una dicotomía en el incremento de la concentración inicial de Fe⁺², ya que si bien esto implica un aumento de radicales OH[·] que son los encargados de degradar fenol.



También fomenta la degradación del radical, al ocurrir la reacción



Cuando el ion Fe⁺² no se encuentra presente en el medio no ocurre la descomposición de H₂O₂, por lo que el Fenol no se degrada. De lo anterior, existe un

valor óptimo para la concentración de Fe^{+2} el cual dependerá de la carga fenólica y la concentración de H_2O_2 .

Si bien, teóricamente la presencia de luz ultravioleta favorece la formación de radicales $\text{OH}^\cdot$ y por ende la degradación de fenol, la experimentación determinó que este factor no mejora sustancialmente el proceso, existiendo casos en los que incluso la descomposición Fenton resulta más efectiva que la Foto-Fenton.

De acuerdo a investigaciones se ha propuesto que es inconveniente elevar demasiado la concentración del ión ferroso debido a que no permitiría la correcta iluminación de los compuestos fenólicos presentes (Moctezuma E., et al., 2003), haciendo menos eficiente el sistema Foto-Fenton. Por otro lado, una baja concentración de catalizador disminuye la producción de radicales hidroxilo, también transformando el sistema en uno menos eficaz. Las concentraciones de Fe^{2+} utilizadas en los experimentos realizados durante este estudio no presentan ninguno de éstos obstáculos para la remoción de fenol.

En las Figuras 10 y 11 se grafica el porcentaje de degradación de fenol utilizando solo H_2O_2 , con y sin luz UV. Se aprecia que la remoción es considerablemente menor comparado con la que se obtiene al utilizar reactivo Fenton. Al pasar 60 minutos de reacción la degradación es la misma con y sin presencia de luz UV.

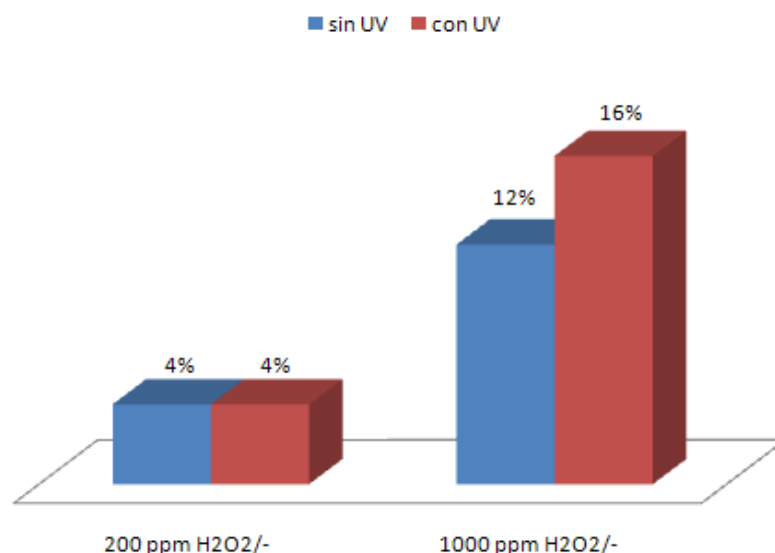


Figura 10: Porcentaje de degradación de fenol utilizando solo H_2O_2 a 1 minuto de reacción.

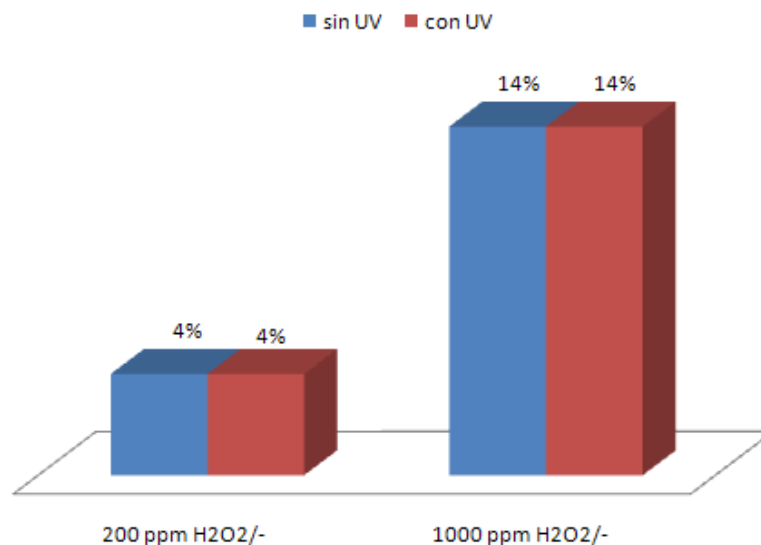


Figura 11: Porcentaje de degradación de fenol utilizando solo H₂O₂ a 60 minutos de reacción.

5.4 Eliminación de Color

En las Figuras 12 y 13 se grafica el color verdadero de la solución reactiva utilizando el proceso Fenton y Foto-Fenton a 1 y 60 minutos de reacción, la línea segmentada corresponde al valor original del RIL.

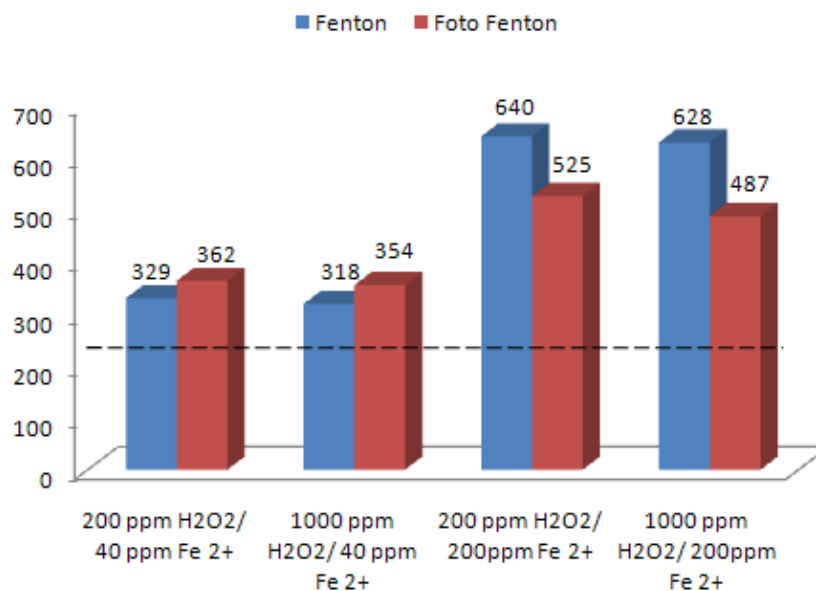


Figura 12: Color verdadero de la solución reactiva en [mg/L Pt-Co] pasado un minuto de reacción usando el proceso Fenton y Foto-Fenton.

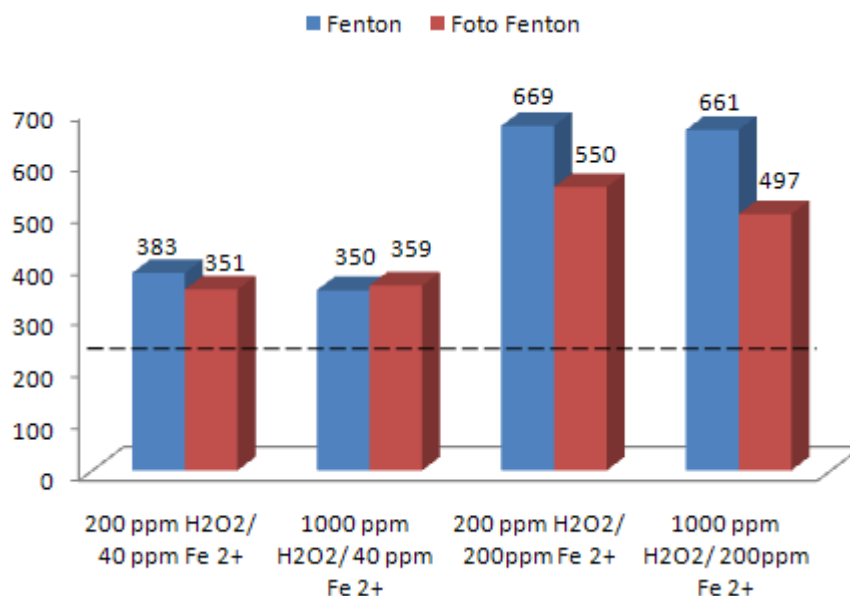


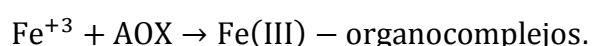
Figura 13: Color verdadero de la solución reactiva en [mg/L Pt-Co] pasados 60 minutos de reacción usando el proceso Fenton y Foto-Fenton.

De las Figuras anteriores se observa un aumento de color para siete de los ensayos realizados. En el caso de altas concentraciones iniciales de Fe^{+2} , la coloración final es comparativamente menor al utilizar el proceso Foto-Fenton; mientras que a bajas concentraciones del ión, la coloración es menor al utilizar el proceso Fenton.

Dado lo anterior, tanto el sistema Fenton como el Foto-Fenton resultan inadecuados e ineficaces para la degradación del color.

De la literatura se sabe que el exceso de peróxido de hidrógeno reacciona con intermediarios hidroxilos, compitiendo con el contaminante y envenenando la reacción [23, 27]. Lo anterior podría explicar el incremento de color.

La formación de intermediarios cromóforos en el proceso de mineralización de compuestos fenólicos es otra probable explicación a estos incrementos y posteriores bajas, en algunos casos, de los niveles de color, como se muestra en la reacción



En la literatura se ha argumentado que no es conveniente elevar la concentración de catalizador metálico, ya que puede significar una baja en la eficiencia del sistema Foto-Fenton, pues no permite una correcta iluminación del contaminante (Moctezuma E., et al., 2003).

En las Figuras 14 y 15 se presentan gráficos con el color verdadero de las soluciones reactivas al utilizar solo H_2O_2 , pasados 1 y 60 minutos en presencia y ausencia de luz UV, a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, la línea segmentada corresponde al valor original del RIL.

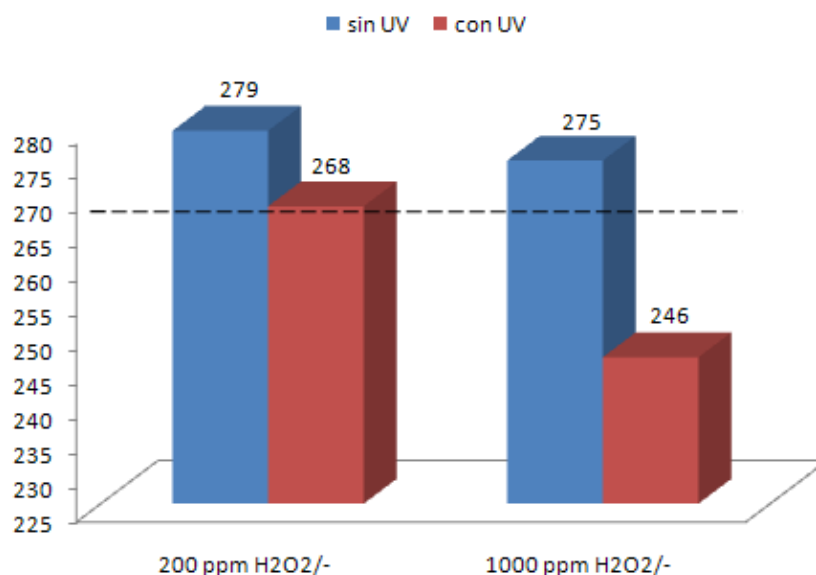


Figura 14: Color verdadero de la solución reactiva en [mg/L Pt-Co] pasados 1 minuto de reacción usando sólo H_2O_2 .

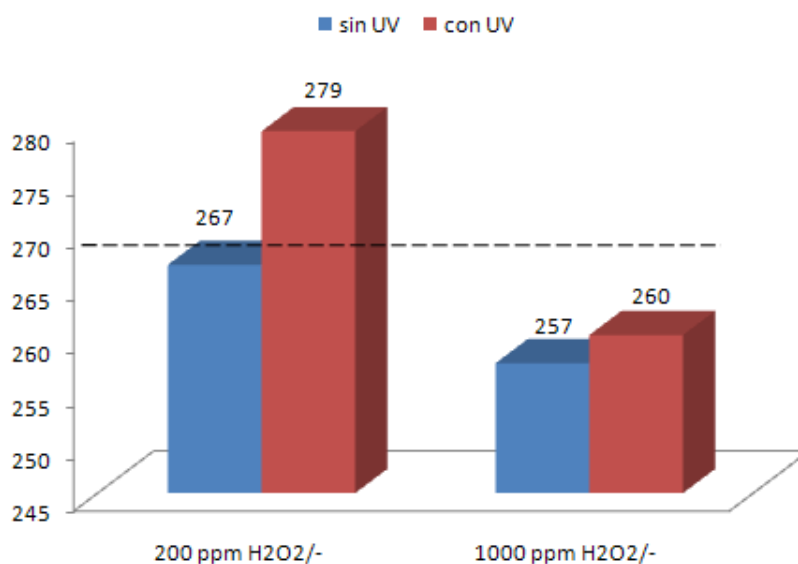
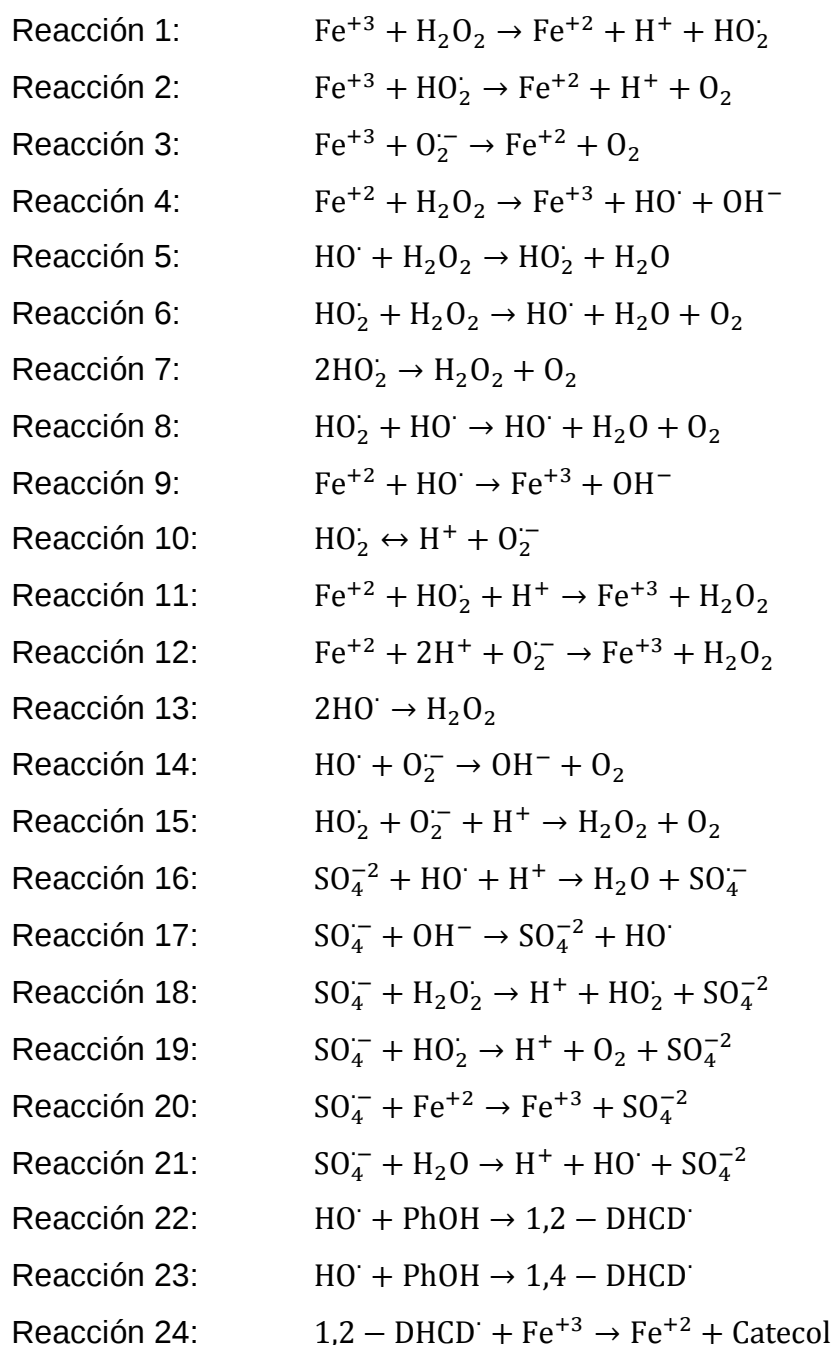


Figura 15: Color verdadero de la solución reactiva en [mg/L Pt-Co] pasados 60 minutos de reacción usando sólo H_2O_2 .

Se aprecia que el color es bastante menor que al usar reactivo Fenton, tiempo pequeño la coloración es menor en presencia de luz UV, en cambio a los 60 minutos la coloración es menor en ausencia de luz UV.

5.5 Cinética de degradación de Fenol

Se ha determinado que las reacciones químicas involucradas en la degradación de fenol mediante el proceso Fenton son (Kang N., 2002; Andreozzi R., 2000; Alnaizy R., 2000; De Laat J., et al., 2004):



Reacción 25:	$1,4 - \text{DHCD}^\cdot + \text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{Hidroquinona}$
Reacción 26:	$1,2 - \text{DHCD}^\cdot + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{THB}$
Reacción 27:	$1,4 - \text{DHCD}^\cdot + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{THB}$
Reacción 28:	$\text{Catecol} + \text{Fe}^{+3} \leftrightarrow 1,2 - \text{Semiquinona}^\cdot + \text{Fe}^{+2} + \text{H}^+$
Reacción 29:	$\text{Hidroquinona} + \text{Fe}^{+3} \leftrightarrow 1,4 - \text{Semiquinona}^\cdot + \text{Fe}^{+2} + \text{H}^+$
Reacción 30:	$\text{Catecol} + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{THCD}^\cdot$
Reacción 31:	$\text{Hidroquinona} + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{THCD}^\cdot$
Reacción 32:	$1,2 - \text{Semiquinona}^\cdot + \text{Fe}^{+2} + \text{H}^+ \leftrightarrow 1,2 - \text{Benzoquinona} + \text{Fe}^{+3}$
Reacción 33:	$1,4 - \text{Semiquinona}^\cdot + \text{Fe}^{+2} + \text{H}^+ \leftrightarrow 1,4 - \text{Benzoquinona} + \text{Fe}^{+3}$
Reacción 34:	$\text{THCD}^\cdot + \text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{THB} + \text{Fe}^{+2} + \text{H}^+$
Reacción 35:	$\text{Fe}^{+3} + \text{THB} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{AML}$
Reacción 36:	$1,2 - \text{Benzoquinona} + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{MA}^\cdot$
Reacción 37:	$1,4 - \text{Benzoquinona} + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{MA}^\cdot$
Reacción 38:	$\text{THB} + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{AML}$
Reacción 39:	$\text{MA} + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{MA}^\cdot$
Reacción 40:	$\text{AML} + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{AML}^\cdot$
Reacción 41:	$\text{AOX} + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{AOX}^\cdot$
Reacción 42:	$\text{Fe}^{+3} + \text{MA}^\cdot \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{MA}$
Reacción 43:	$\text{Fe}^{+3} + \text{AML}^\cdot \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{AML}$
Reacción 44:	$\text{Fe}^{+3} + \text{AOX}^\cdot \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{AOX}$
Reacción 45:	$\text{MA} + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{AML} + \text{CO}_2$
Reacción 46:	$\text{AML} + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{AOX} + \text{CO}_2$
Reacción 47:	$\text{AOX} + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{CO}_2$
Reacción 48:	$\text{Fe}^{+3} + \text{AOX} \rightarrow \text{Fe(III)} - \text{organocomplejos}$

En la Tabla 10 se muestran las velocidades específicas calculadas de las reacciones 1 a la 49, suponiendo un modelo cinético de la forma

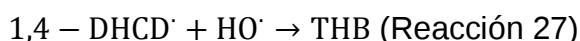
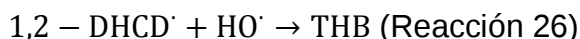
$$r_n = k_n \prod_{j=1}^m c_j^{\alpha_{j,m}}$$

Estas constantes se obtienen minimizando el error relativo al valor experimental (véase *Apéndice D*).

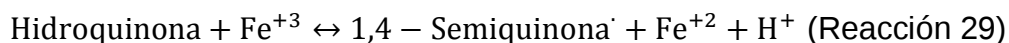
Tabla 10: Velocidades específicas de reacción.

Parámetro	Valor [L/mol s]	Parámetro	Valor [L/mol s]	Parámetro	Valor [L/mol s]
k ₁	5,500·10 ⁻¹	k ₁₈	1,650·10 ⁺¹⁰	k ₃₃	5,500·10 ⁺⁴
k ₂	1,815·10 ⁺⁷	k ₁₉	3,630·10 ⁺⁴	k _{33r}	6,050·10 ⁺²
k ₃	2,750·10 ⁺⁹	k ₂₀	2,750·10 ⁺¹⁰	k ₃₄	3,850·10 ⁺⁵
k ₄	3,465·10 ⁺³	k ₂₁	3,300·10 ⁺¹¹	k ₃₅	5,500·10 ⁺²
k ₅	1,815·10 ⁺⁹	k ₂₂	1,430·10 ⁺⁸	k ₃₆	6,600·10 ⁺¹⁰
k ₆	2,750·10 ¹	k ₂₃	1,375·10 ⁺⁸	k ₃₇	6,600·10 ⁺¹⁰
k ₇	4,565·10 ⁺⁷	k ₂₄	3,850·10 ⁺⁵	k ₃₈	2,200·10 ⁺¹²
k ₈	5,500·10 ⁺¹¹	k ₂₅	3,850·10 ⁺⁵	k ₃₉	2,750·10 ⁺¹⁰
k ₉	1,760·10 ⁺¹⁰	k ₂₆	1,100·10 ⁺¹²	k ₄₀	3,300·10 ⁺¹¹
k ₁₀	8,800·10 ⁺⁶	k ₂₇	1,100·10 ⁺¹²	k ₄₁	7,700·10 ⁺⁷
k _{10r}	5,500·10 ⁺¹¹	k ₂₈	5,500·10 ¹	k ₄₂	5,500·10 ⁺²
k ₁₁	6,600·10 ⁺⁷	k _{28r}	1,320·10 ⁺³	k ₄₃	5,500·10 ⁺²
k ₁₂	5,500·10 ⁺⁸	k ₂₉	5,500·10 ¹	k ₄₄	5,500·10 ⁺²
k ₁₃	2,310·10 ⁺¹¹	k _{29r}	1,320·10 ⁺³	k ₄₅	2,750·10 ⁺¹⁰
k ₁₄	5,500·10 ⁺¹¹	k ₃₀	6,050·10 ⁺¹¹	k ₄₆	3,300·10 ⁺¹¹
k ₁₅	5,335·10 ⁺⁹	k ₃₁	2,860·10 ⁺¹¹	k ₄₇	7,700·10 ⁺⁷
k ₁₆	6,600·10 ⁺⁷	k ₃₂	5,500·10 ⁺⁴	k ₄₈	5,500·10 ¹
k ₁₇	5,500·10 ⁺⁸	k _{32r}	6,050·10 ⁺²		

De acuerdo a los valores presentados anteriormente, las reacciones más favorecidas físicamente son:



pues sus velocidades específicas de reacción son altas en comparación con las demás. Las reacciones:



tienen velocidad específica muy pequeña, por lo que dependiendo de la concentración de reactivos limitarán la degradación completa de fenol.

En la Figura 16 y 17 se grafican la concentración de fenol de acuerdo al modelo cinético. Se aprecia que la concentración disminuye bruscamente en la etapa inicial, haciendo que la mayor parte de la remoción ocurra a los pocos segundos iniciada la reacción y el sistema llegue al estado estacionario rápidamente, lo cual se explica por la pronta oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} que a su vez se aprecia en las Figura 18 y 19.

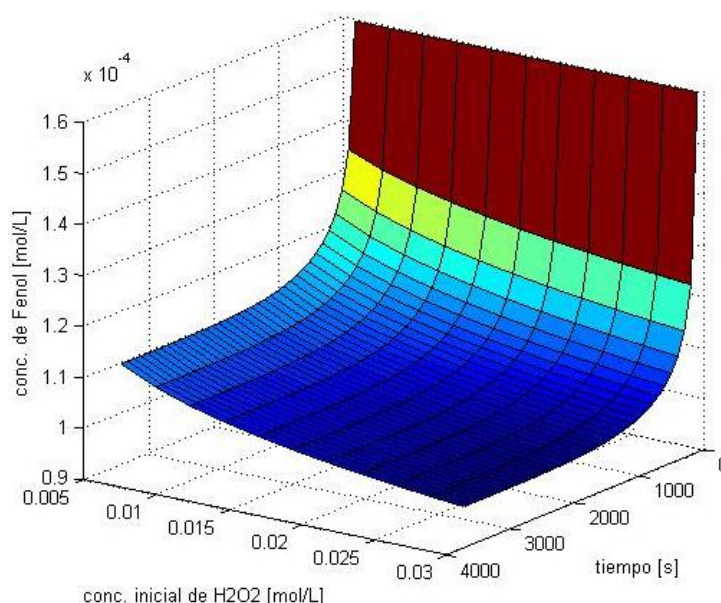


Figura 16: Concentración de fenol en función del tiempo y la concentración inicial de peróxido cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es 40 [mg/L].

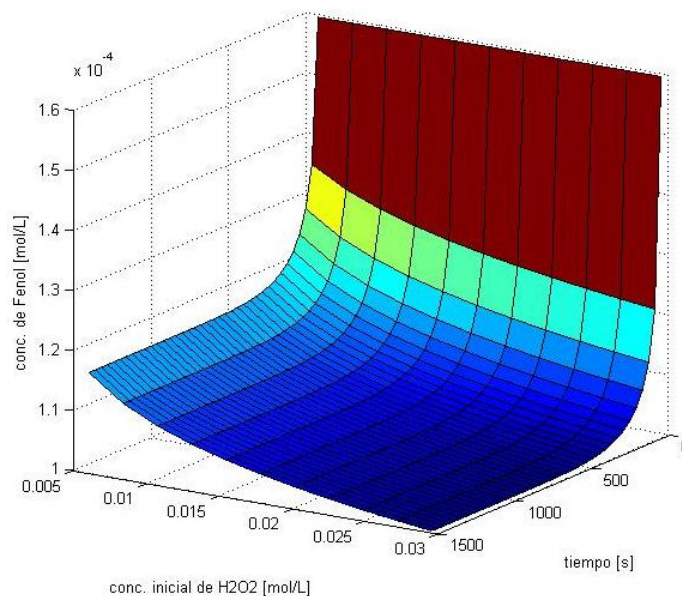


Figura 17: Concentración de Fenol en función del tiempo y la concentración inicial de peróxido cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es 200 [mg/L].

La degradación de fenol es más rápida cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es baja, por lo demás, la topología de la degradación es la misma.

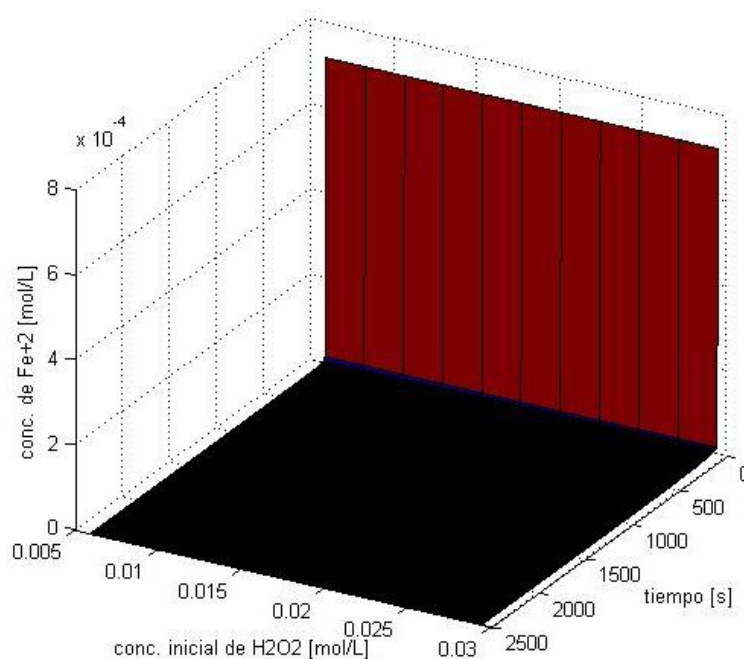


Figura 18: Concentración de Fe^{+2} en función del tiempo y concentración inicial de peróxido de hidrógeno cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $0,72 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].

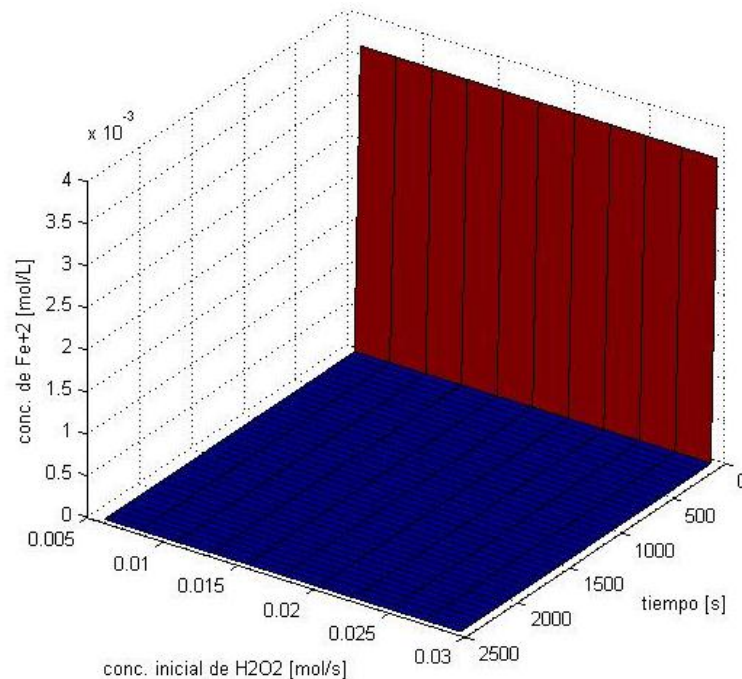


Figura 19: Concentración de Fe^{+2} en función del tiempo y concentración inicial de Peróxido de Hidrógeno cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $3,58 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].

De las Figuras 18 y 19 se ve que la oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} es un proceso rápido por lo que no limita la degradación de fenol.

En las Figuras 20 y 21 se grafica la concentración de $\text{OH}^{\cdot}$ predicha por el modelo en función del tiempo a diferentes concentraciones de H_2O_2 .

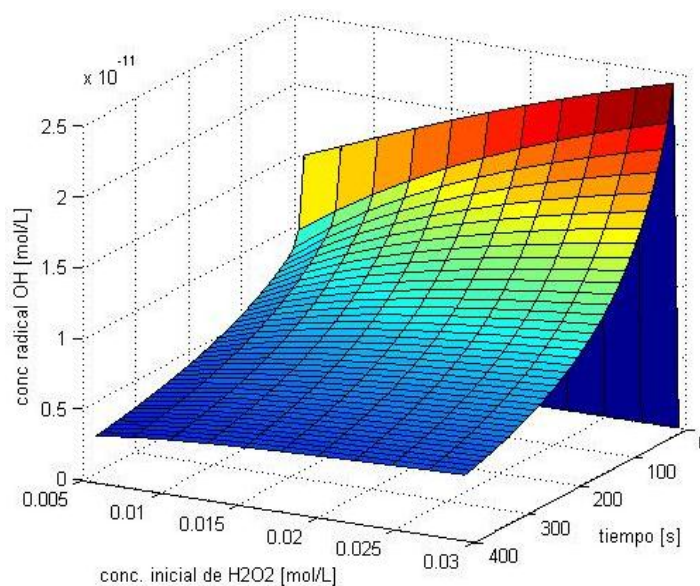


Figura 20: Concentración de radicales $\text{OH}^{\cdot}$ en función del tiempo y alimentación inicial de H_2O_2 cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $0,72 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].

A bajas concentraciones iniciales de Fe^{+2} , la concentración del radical hidroxilo inicial incrementa linealmente con la concentración de H_2O_2 . A altas concentraciones de peróxido, la concentración del radical OH decrece a una velocidad más lenta, lo que favorece la degradación de fenol.

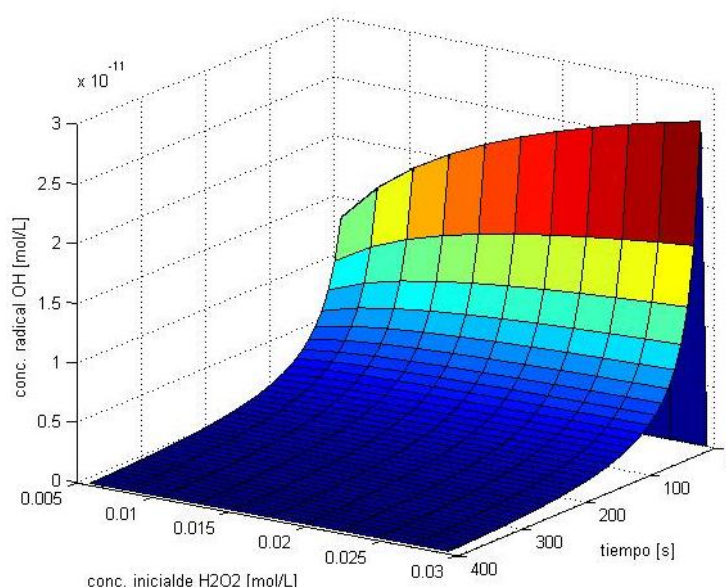


Figura 21: Concentración de radicales $\text{OH}^\cdot$ en función del tiempo y alimentación inicial de H_2O_2 cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $3,58 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].

Se observa que cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es de $3,6 \cdot 10^{-3}$ [mol/L] una concentración alta del peróxido produce inicialmente una gran cantidad de radicales hidroxilos durante un intervalo de tiempo corto, para luego disminuir bruscamente. Por otro lado, una concentración inicial más baja hace que la concentración del radical disminuya de forma más lenta. El máximo valor de la concentración del radical incrementa con la concentración inicial de peróxido.

Se cumple que

$$\frac{\partial C_{\text{OH}^\cdot}}{\partial C_{\text{H}_2\text{O}_2}} > 0$$

$$\frac{\partial^2 C_{\text{OH}^\cdot}}{\partial C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2} < 0$$

Mientras menor sea la concentración de peróxido, el valor de la segunda derivada se hará más negativo; por lo que, a bajas concentraciones iniciales de H_2O_2 un incremento de este reactivo mejorará sustancialmente la degradación de fenol al tener la primera derivada valor positivo. Por el mismo razonamiento, a altas

concentraciones iniciales de H_2O_2 , un aumento de reactivo no conllevará una mejora notable en la remoción de fenol.

En las Figuras 22 y 23 se muestra la concentración de complejos orgánicos derivados de Fe(III).

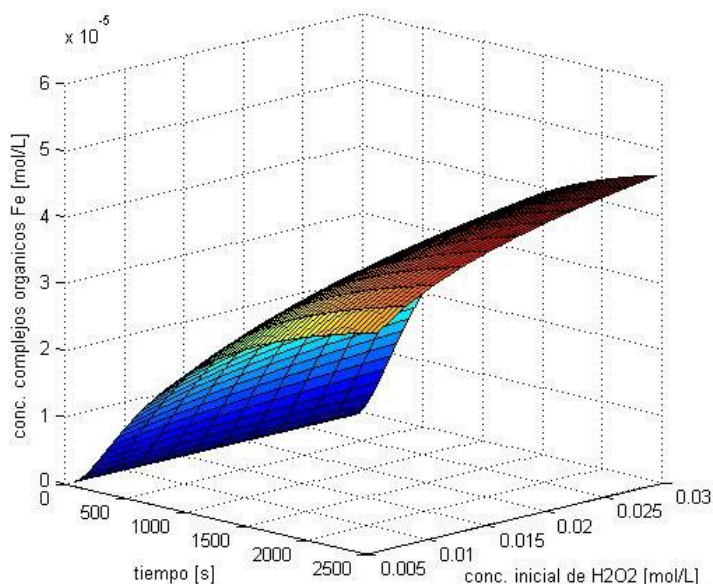


Figura 22: Concentración de complejos orgánicos con hierro en función del tiempo y concentración inicial de H_2O_2 cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $0,72 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].

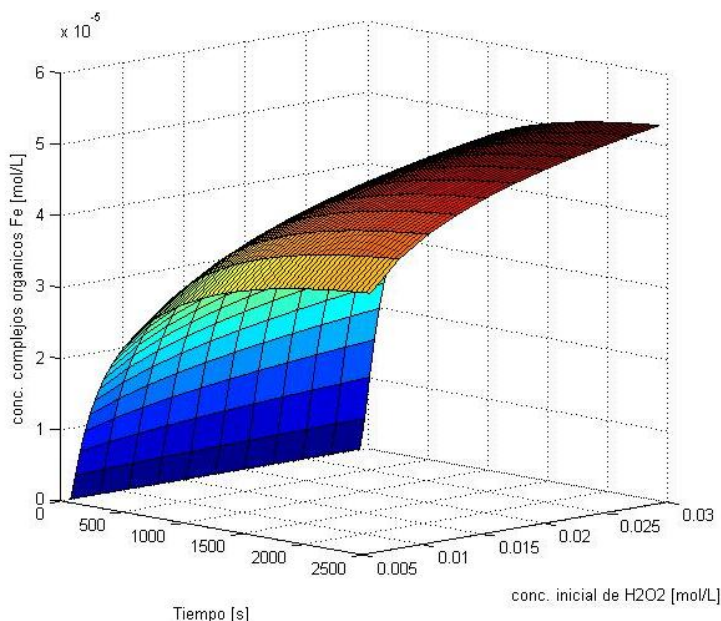


Figura 23: Concentración de complejos orgánicos con hierro en función del tiempo y concentración inicial de H_2O_2 cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $3,58 \cdot 10^{-3}$ [mol/L].

Se observa que la concentración de éstos compuestos es menor cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es baja. La presencia de éstos compuestos puede

explicar el cambio en la coloración de la solución ya que su abundancia sigue la misma tendencia que los resultados experimentales para el color verdadero.

En la Figura 24 se grafica la velocidad neta de degradación de fenol, la topología del manto muestra su relación directa con la concentración de radicales hidroxilo que se muestra en la Figura 20.

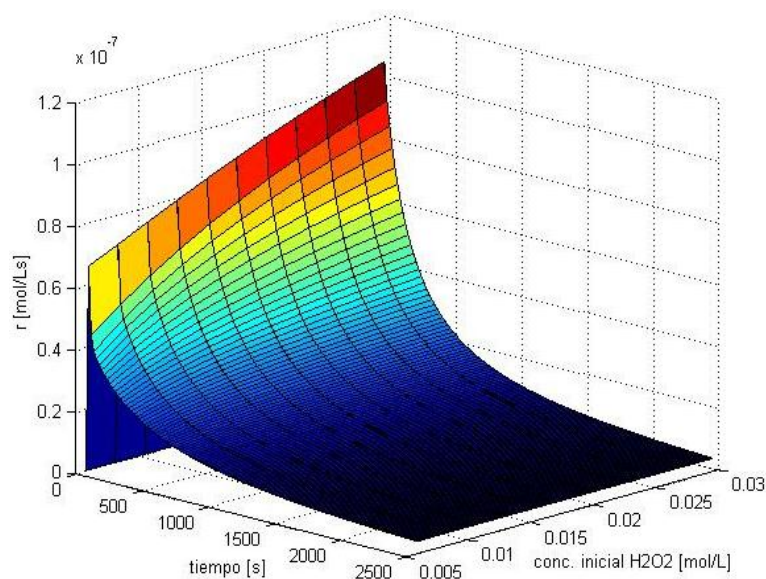


Figura 24. Velocidad neta de degradación de fenol cuando la concentración inicial de Fe^{+2} es $0,72 \cdot 10^{-3} \text{ [mol/L]}$.

6. CONCLUSIONES

La degradación de compuestos fenólicos no presentó diferencias sustanciales al utilizar el proceso Fenton o Foto-Fenton para el efluente “Condensado Sucio” de Línea 1.

La reacción de degradación de los compuestos fenólicos está dividida en dos etapas. Primero una etapa enérgica donde se logra la mayor parte de la degradación seguida por una etapa lenta.

En el caso de altas concentraciones iniciales de Fe^{+2} , la coloración final es comparativamente menor al utilizar el proceso Foto-Fenton; mientras que a bajas concentraciones del ión, la coloración es menor al utilizar el proceso Fenton, siendo esta diferencia no significativa.

El incremento en el color verdadero en las pruebas se explica con la formación de compuestos orgánicos ferrosos, aunque es una variable que debe ser estudiada en más detalle, ya que se comporta de manera diferente a la degradación de compuestos fenólicos.

Tanto el proceso Fenton como el Foto-Fenton son eficaces en la remoción de fenol, validándose entonces como métodos para cumplir con la normativa vigente en cuanto a dicho parámetro. Sin embargo, es necesario un tratamiento posterior para disminuir la coloración del efluente.

7. SUGERÊNCIAS

A futuro se propone evaluar el efecto de la temperatura en el proceso; determinar las energías de activación, constantes de colisión de las reacciones, entalpias asociadas. Para así formular un modelo matemático que considere todas las variables y que sea capaz de describir el comportamiento completo del sistema.

8. BIBLIOGRAFIA

Agüero, J.A.R., Zaror, C.Z., González, H.M. **Estudio comparativo de electrooxidación avanzada y fenton para degradar imidacloprid**. Tesis (Departamento de Ingeniería Química) Concepción: Universidad de Concepción (Chile), 2009.

Alzate, S., Rafael, A., Botero, M. Carlos A. **Algunas técnicas usadas en el tratamiento de aguas residuales fenólicas**. Revista Departamento de Ciencias Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Junio, 20-29, 2000.

Monterroza R. Álvaro D.. **Desfenolización de aguas residuales por vía electroquímica** [Trabajo Dirigido de Grado]. WA: Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2000.

Alnaizy, R.; Akgerman, A. **Advanced oxidation of phenolic compounds**, Adv. Environ. Res., v. 4. p. 233–244, 2000.

Andreozzi, R.; D'Apuzzo, A., Marotta, R.. **A kinetic model for the degradation of benzothiazole by Fe³⁺-photo-assisted Fenton process in a completely mixed batch reactor**, J. Haz. Mat., v. B80, p. 241–257, 2000.

APHA – American Public Heath Association. **Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales**, 17 ed., Washington: APHA-AWWA-WPCF, 1992.

Baeza, A. **Estudios cinéticos de la oxidación avanzada (UV-H₂O₂) de EDTA en efluentes de blanqueo de pulpa TCF**. Informe de Habilitación Profesional, Facultad de Ingeniería. Universidad de Concepción, Junio 1999.

Bigda, R. J.. **Consider Fenton chemistry for wastewater treatment**. Chem. Eng. Prog., v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.

Cabala, P.. **Estudio de la utilización de la reacción de Fenton para la detoxificación de efluentes de blanqueo de celulosa**. Informe de Habilitación Profesional, Facultad de Ingeniería. Universidad de Concepción, abril 2005.

Carey, F. A. **Phenols**; In: Organic Chemistry, 5 ed., On-Line Learning Center, University of Calgary. Documento disponible en: <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch24/ch24-1.html>.

Companiononi, E., Alvarez, J., Diaz, M.. **Sistemas de tratamiento de residuos sólidos petrolizados**. Monografías, 2003. Documento disponible en: <http://www.monografias.com/trabajos19/residuos-petrolizados/residuos-petrolizados.shtml#resum>.

Dreisbach, R., **Handbook of poisoning: prevention, diagnosis, and treatment**, Lange Medical Publications, EEUU, 1980.

Gutiérrez, F., Cortijo, M., Arrabal, C., **Hermosilla, D. Tratamiento y oxidación avanzada de lixiviados de RSU**. Ingeniería química, España, n. Enero, p. 176-192, 2004.

Haag, W., Yao, C.C.D.. **Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants**. Environ. Sci. Technol., v. 26, n. 5, p. 1005-1013, 1992.

He, F., Lei L. **Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process**. J. Zhejiang Univ. Sci., v. 5, n. 2, p. 198-205, 2004.

Kang, N.; Lee, D.S., Yoon, J.. **Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols**, Chemosphere, v. 47,p. 915–924, 2002.

Laat, J. De; Le, G.T., Legube, B.. **A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂**, Chemosphere, v. 55, p. 715– 723, 2004.

Legrini, O. Oliveros, E., Braun, A.M.. **Photochemical processes for water treatment**. Chem. Rev.,v. 93, n. 2, p. 671-698,1993.

Litter, M.. **Farmacología: experimental y Clínica**, 7ed. Ateneo (Argentina),1986.

Melo, R.. **Procesos de pulpaje y blanque**, 1 ed.Concepción: Editorial Universidad de Concepción, abril 2001.

Moctezuma, E., Zamarripa H., Leyva E. **Degradación fotocatalítica de solución de alta concentración de paraquat.** Revista Internacional de Contaminación Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México, Distrito Federal, México, v. 19, N.3. p. 117-125, 2003.

Morrison, R.. **Química Orgánica.** Ciudad de México: Addison Wesley Iberoamericana SA, 1990.

Muñoz, P., Nuevas, A.A.. **Aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde: eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos – Preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves** [Tesis Doctoral, Unitat de Química Física], WA: Universitat Autònoma de Barcelona. Enero de 2003.

Nogueira, R.P, Silva R. Trovó A.. **Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds.** Solar Energy, V. 79, p. 384-392, 2005. Norma NCh 2313/19.

Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J.A., Doménech, X., Peral, J.. **Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions.** Appl. Catal. B. Environ., v. 36, p. 63-74, 2002.

Pettinger, K-H., Wimmer, Birgit und Wabner, D.: **Atrazinentfernung aus Trinkwasser durch UV-aktivierte Wasserstoffperoxid.** Wasser Abwasser, v. 132, n.10, p. 553-558, 1991.

Poloni, M., Milena, C.. **Degradación fotocatalítica de un derivado del 4,4'-BIS(1,3,5-triazinilamino)-estilbeno-2,2'-disulfonato en Solución Acuosa por el Proceso foto-fenton (UV/Fe³⁺/H₂O₂).** Scientia et Technica Año X, n. 24, mayo 2004.

Rossetti, G., Albizzati, E. Alfano, O.. **Degradación de un contaminante organico en solución acuosa por medio de la reacción de Foto-Fenton empleando radiación UV solar.** Avances en energías renovables y medio ambiente, Argentina, v. 5, p. 37-42, 2001.

Rossetti, G., Albizzati, E. Alfano O.. **Descomposición de ácido fórmico a distintas temperaturas empleando la reacción de Fenton asistida con radiación UV**

solar. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, Argentina, v. 8, n. 1, p. 37-42, 2004.

Tejedor de León, **A. *Remoción de fenoles por adsorción en subproducto del beneficio del carbón mineral.*** Tecnología Hoy, Publicación anual de la Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Tecnológica de Panamá, v. 4, 2000.

Torrades F., Pérez M., Mansilla H., Peralta, J.. **Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents.** Chemosphere, v. 53, p. 1211-1220, 2003.

APÉNDICE A: TABLAS DE NORMAS PARA RIL SALIDA EFLUENTE PLANTA ARAUCO

A.1 Norma de Emisión D.S. N° 90/2000

Tabla 11: Límites máximos permitidos en concentración para descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos fuera de la zona de protección litoral según el DS N° 90/2000.

PARÁMETROS	UNIDAD	EXPRESIÓN	LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE
ACEITES Y GRASAS	[MG/L]	A Y G	350
SÓLIDOS SEDIMENTABLES	[ML/L/H]	S SED	50
SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES	[MG/L]	SS	700
ALUMINIO	[MG/L]	AL	10
ARSÉNICO	[MG/L]	AS	0,5
CADMIO	[MG/L]	CD	0,5
CIANURO	[MG/L]	CN-	1
COBRE	[MG/L]	CU	3
ÍNDICE DE FENOL	[MG/L]	FENOLES	1
CROMO HEXAVALENTE	[MG/L]	CR6+	0,5
CROMO TOTAL	[MG/L]	CR TOTAL	10
ESTAÑO	[MG/L]	SN	1
FLUORURO	[MG/L]	F-	6
HIDROCARBUROS TOTALES	[MG/L]	HCT	20
HIDROCARBUROS VOLÁTILES	[MG/L]	HC	2
MANGANESO	[MG/L]	MN	4
MERCURIO	[MG/L]	HG	0,02
MOLIBDENO	[MG/L]	MO	0,5
NÍQUEL	[MG/L]	NI	4
PH UNIDAD	-	PH	5,5 – 9,0
PLOMO	[MG/L]	PB	1

A.2 Resolución SISS N° 1984/99

Tabla 12: Límites máximos permitidos de concentración para descarga de residuos líquidos según la resolución SISS N° 1984/99.

Parámetros	Unidad	Límite Máximo	Tipo de muestra	Frecuencia mensual mínima
pH	-	5.5 – 9	Puntual	30
Temperatura	[°C]	-	Puntual	30
Caudal	[m ³ / día]	152400	Puntual	30
Sólidos Sedimentables	[ml/L/h]	50	Puntual	30
Aceites y Grasas	[mg/L]	350	Compuesta	4
Hidrocarburos totales	[mg/L]	20	Compuesta	4
Índice de Fenol	[mg/L]	1	Compuesta	4
Sólidos suspendidos Totales	[mg/L]	700	Compuesta	4

A.3 Resolución Ord. N° 12600/941 VRS de la Dirección General del Territorio Marítimo y de la Marina Mercante.

Tabla 13: Límites máximos permitidos de concentración para descarga de residuos líquidos según la resolución Ord. N° 12600/941 VRS de la DGTM y MM.

Parámetros	Unidad	Límite Máximo	Tipo de muestra
pH	-	5,5 – 9	Puntual
Temperatura	[°C]	-	Puntual
Caudal	[m ³ /día]	-	Puntual
Índice de Fenol	[mg/L]	1	Compuesta
Aluminio	[mg/L]	10	Compuesta
Manganeso	[mg/L]	4	Compuesta
Boro	[mg/L]	-	Compuesta
Sulfato	[mg/L]	-	Compuesta

APÉNDICE B: CARACTERIZACIÓN EFLUENTE GENERAL PLANTA ARAUCO

B.1 Muestreo efluente entrada de la laguna de aireación (Año 2009).

Parámetro	Unidad	LMP	6Ene	12Ene	17Feb	3Mar	16Mar	27Mar	14Abr	28Abr	29Oct
Aceites y Grasas	[mg/L]	350	12	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Sólidos Sedimentables	[mL/L/h]	50	1,9	2,5	1	1	1	<0,5	<0,5	1	1
Sólidos suspendidos totales	[mg/L]	700	50	102	45	115	75	35	66	34	136
Aluminio	[mg/L]	10	2,2	1,9	1,7	1,8	2,4	4,1	2,1	2,2	2,3
Arsénico	[mg/L]	0,5	<0,005	<0,002	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,05
Cadmio	[mg/L]	0,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cianuro	[mg/L]	1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cobre	[mg/L]	3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Índice de Fenol	[mg/L]	1	1,8	0,10	1,5	2,4	1,8	1,4	2,0	0,7	0,05
Cromo Hexavalente	[mg/L]	0,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo Total	[mg/L]	10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Estaño	[mg/L]	1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Fluoruro	[mg/L]	6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Hidrocarburos Totales	[mg/L]	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Hidrocarburos Volátiles	[mg/L]	2	1,2	0,3	0,18	0,24	0,39	0,09	0,23	0,35	0,35
Hidrocarburos Fijos	[mg/L]		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Manganeso	[mg/L]	4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,7
Mercurio	[mg/L]	0,02	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Molibdeno	[mg/L]	0,5	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Níquel	[mg/L]	4	7,1	6,9	7,0	7,0	6,6	6,6	7,0	6,4	6,9

pH Unidad	-	5,5-9	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Plomo	[mg/L]	1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
SAAM	[mg/L]	15	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Selenio	[mg/L]	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sulfuro	[mg/L]	5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Zinc	[mg/L]	5	0,08	0,05	<0,05	0,08	0,05	0,08	0,05	0,05	0,08

B.2 Muestreo efluente salida de la laguna de aireación (Año 2009).

Parámetro	Unidad	LMP	6Ene	12Ene	20Ene	3Feb	10Feb	17Feb	24Feb	3Mar	10Mar
Aceites y Grasas	[mg/L]	350	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	14	<10
Sólidos Sedimentables	[mL/L h]	50	1,5	1,2	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Sólidos suspendidos totales	[mg/L]	700	78	56	23	39	21	21	21	86	43
Aluminio	[mg/L]	10	27	1,7	1,5	1,5	1,7	1,7	1,7	2,6	2,3
Arsénico	[mg/L]	0,5	<0,005	<0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	<0,005	<0,005
Cadmio	[mg/L]	0,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cianuro	[mg/L]	1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cobre	[mg/L]	3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Indice de Fenol	[mg/L]	1	0,2	0,02	0,05	0,09	0,07	0,07	0,07	0,3	0,07
Cromo Hexavalente	[mg/L]	0,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo Total	[mg/L]	10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Estaño	[mg/L]	1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Fluoruro	[mg/L]	6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Hidrocarburos Totales	[mg/L]	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Hidrocarburos Volátiles	[mg/L]	2	<0,07	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,19	0,07
Manganeso	[mg/L]	4	0,4	0,4	0,4	0,9	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4
Mercurio	[mg/L]	0,02	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Molibdeno	[mg/L]	0,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01
Níquel	[mg/L]	4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

pH Unidad	-	5,5-9	7,1	7,3	7,4	7,3	7,4	7,4	7,4	7,2	7,2
Plomo	[mg/L]	1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
SAAM	[mg/L]	15	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Selenio	[mg/L]	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sulfuro	[mg/L]	5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Zinc	[mg/L]	5	<0,05		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,05	0,08

Parámetro	Unidad	LMP	16Mar	23Mar	26Mar	1Abr	6Abr	14Abr	28Abr	5May	12May
Aceites y Grasas	[mg/L]	350	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Sólidos Sedimentables	[mL/L h]	50	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Sólidos suspendidos totales	[mg/L]	700	50	43	43	27	45	50	27	36	50
Aluminio	[mg/L]	10	2,0	1,7	1,7	1,9	2,2	1,6	1,9	1,4	2,2
Arsénico	[mg/L]	0,5	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cadmio	[mg/L]	0,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cianuro	[mg/L]	1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cobre	[mg/L]	3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Indice de Fenol	[mg/L]	1	0,09	0,04	0,04	0,1	0,1	0,08	0,2	0,04	0,05
Cromo Hexavalente	[mg/L]	0,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo Total	[mg/L]	10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Estaño	[mg/L]	1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Fluoruro	[mg/L]	6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Hidrocarburos Totales	[mg/L]	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Hidrocarburos Volátiles	[mg/L]	2	0,34	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Manganeso	[mg/L]	4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4
Mercurio	[mg/L]	0,02	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Molibdeno	[mg/L]	0,5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01
Níquel	[mg/L]	4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
pH Unidad	-	5,5-9	7,0	7,1	7,1	7,4	7,2	7,2	7,2	7,9	7,4
Plomo	[mg/L]	1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
SAAM	[mg/L]	15	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

Selenio	[mg/L]	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sulfuro	[mg/L]	5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Zinc	[mg/L]	5	<0,05	<0,05	<0,05	0,06	<0,05	0,08	<0,05	0,07	0,10

Parámetro	Unidad	LMP	22May	28May	2Jun	9Jun	16Jun	23Jun	1Jul	7Jul	14Jul	21Jul
Aceites y Grasas	[mg/L]	350	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Sólidos Sedimentables	[mL/L h]	50	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Sólidos suspendidos totales	[mg/L]	700	50	47	45	71	70	76	82	48	92	69
Aluminio	[mg/L]	10	4,9	3,7	1,3	2,0	2,2	4,0	4,6	4,6	5,9	3,4
Arsénico	[mg/L]	0,5	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,002	0,002	<0,005
Cadmio	[mg/L]	0,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cianuro	[mg/L]	1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cobre	[mg/L]	3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Índice de Fenol	[mg/L]	1	0,07	0,01	0,03	0,08	0,01	0,05	0,05	0,02	0,05	0,04
Cromo Hexavalente	[mg/L]	0,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo Total	[mg/L]	10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Estaño	[mg/L]	1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Fluoruro	[mg/L]	6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Hidrocarburos Totales	[mg/L]	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Hidrocarburos Volátiles	[mg/L]	2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,08	0,13	<0,05	<0,05	0,15
Manganeso	[mg/L]	4	0,4	0,5	0,6	0,4	0,4	0,5	0,6	0,4	0,4	0,6
Mercurio	[mg/L]	0,02	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Molibdeno	[mg/L]	0,5	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01
Níquel	[mg/L]	4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
pH Unidad	-	5,5-9	7,0	7,4	7,3	7,4	7,1	7,2	7,2	7,1	7,1	7,1
Plomo	[mg/L]	1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
SAAM	[mg/L]	15	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,5	0,1	<0,5	<0,5	<0,5
Selenio	[mg/L]	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sulfuro	[mg/L]	5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Zinc	[mg/L]	5	0,09	0,08	<0,05	0,09	0,08	0,09	0,08	0,07	0,07	<0,05

Parámetro	Unidad	LMP	28Jul	4Ago	11Ago	18Ago	25Ago	1Sep	9Oct	27Oct	9Nov	8Dic
Aceites y Grasas	[mg/L]	350	<10	16	<10	13	<10	<10	17	<10	<10	<10
Sólidos Sedimentables	[mL/L h]	50	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Sólidos suspendidos totales	[mg/L]	700	63	71	76	85	57	67	61	60	62	36
Aluminio	[mg/L]	10	1,9	2,7	2,9	3,9	2,4	2,1	2,3	1,7	1,9	2,1
Arsénico	[mg/L]	0,5	0,004	0,004	0,002	0,002	0,002	0,003	0,009	<0,005	0,003	<0,002
Cadmio	[mg/L]	0,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cianuro	[mg/L]	1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cobre	[mg/L]	3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,4	<0,05	<0,05	<0,05
Índice de Fenol	[mg/L]	1	0,03	0,07	0,03	0,06	0,1	0,06	0,07	0,02	0,1	0,08
Cromo Hexavalente	[mg/L]	0,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo Total	[mg/L]	10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Estaño	[mg/L]	1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Fluoruro	[mg/L]	6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Hidrocarburos Totales	[mg/L]	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Hidrocarburos Volátiles	[mg/L]	2	0,08	<0,05	<0,05	0,2	0,15	0,07	<0,05	<0,05	0,17	<0,05
Manganeso	[mg/L]	4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,3	0,4
Mercurio	[mg/L]	0,02	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Molibdeno	[mg/L]	0,5	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Níquel	[mg/L]	4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
pH Unidad	-	5,5-9	7,4	7,1	7,1	7,2	7,1	7,1	7,4	7,3	6,9	7,5
Plomo	[mg/L]	1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
SAAM	[mg/L]	15	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Selenio	[mg/L]	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sulfuro	[mg/L]	5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Zinc	[mg/L]	5	0,05	0,07	0,2	0,1	0,08	0,4	0,09	0,05	0,09	0,05

APÉNDICE C: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 14: Resultados experimentales.

Ensayo	Concentración de H ₂ O ₂ [mg/L]	Concentración de Fe ⁺² [mg/L]	UV	Índice Fenol [mg/L]	Desviación Estándar [mg/L]	Porcentaje de remoción	Color verdadero [mg/L Pt-Co]	Desviación Estándar [mg/L Pt- Co]	Incremento porcentual
1	200	40	-	7,5	0,0	50	329	15	22
2	1000	40	-	6,4	0,0	57	318	15	18
3	200	200	-	12,5	0,5	16	639	50	137
4	1000	200	-	11,5	0,2	24	268	20	133
5	200	40	-	7,1	0,2	53	383	18	42
6	1000	40	-	4,0	0,4	73	350	18	30
7	200	200	-	11,7	0,2	22	669	40	148
8	1000	200	-	11,3	0,2	24	661	36	145
9	200	40	+	6,3	0,2	58	362	28	34
10	1000	40	+	6,5	0,2	56	354	3	31
11	200	200	+	12,1	0,2	19	525	33	94
12	1000	200	+	11,6	0,0	23	487	69	80
13	200	40	+	6,3	0,2	58	351	23	30
14	1000	40	+	3,9	0,2	74	359	15	33
15	200	200	+	13,2	0,0	12	550	31	104
16	1000	200	+	11,5	0,2	24	497	10	84
17	200	-	-	14,4	0,4	4	279	7	3
18	1000	-	-	13,2	0,0	12	275	13	2
19	200	-	-	14,4	0,0	4	267	9	-1
20	1000	-	-	12,9	0,5	14	257	13	-5
21	200	-	+	14,4	0,4	4	268	14	-1
22	1000	-	+	12,5	0,2	16	246	11	-9
23	200	-	+	14,4	0,0	4	279	12	3
24	1000	-	+	12,9	0,5	14	260	9	-4

Tabla 15: Resultados experimentales para la remoción de Fenol utilizando reactivo Fenton.

Ensayo	Índice Fenol [mg/L]	Ensayo	Índice Fenol [mg/L]	Ensayo	Índice Fenol [mg/L]	Ensayo	Índice Fenol [mg/L]
1.a	7,5	5.a	6,8	9.a	6,0	13.a	6,0
1.b	7,5	5.b	7,2	9.b	6,4	13.b	6,4
1.c	7,5	5.c	7,2	9.c	6,4	13.c	6,4
2.a	6,4	6.a	3,6	10.a	6,4	14.a	3,6
2.b	6,4	6.b	4,0	10.b	6,4	14.b	4,0
2.c	6,4	6.c	4,4	10.c	6,8	14.c	4,0
3.a	12,0	7.a	11,6	11.a	12,0	15.a	13,2
3.b	12,8	7.b	11,6	11.b	12,4	15.b	13,2
3.c	12,8	7.c	12,0	11.c	12,0	15.c	13,2
4.a	11,2	8.a	11,2	12.a	11,6	16.a	11,2
4.b	11,6	8.b	11,6	12.b	11,6	16.b	11,6
4.c	11,6	8.c	6,8	12.c	11,6	16.c	11,6

Tabla 16: Resultados experimentales para la remoción de Fenol utilizando sin utilizar Fe^{+2} .

Ensayo	Índice Fenol [mg/L]	Ensayo	Índice Fenol [mg/L]	Ensayo	Índice Fenol [mg/L]	Ensayo	Índice Fenol [mg/L]
17.a	14,0	19.a	14,4	21.a	14,0	23.a	14,4
17.b	14,4	19.b	14,4	21.b	14,4	23.b	14,4
17.c	14,8	19.c	14,4	21.c	14,8	23.c	14,4
18.a	13,2	20.a	12,4	22.a	12,8	24.a	12,4
18.b	13,2	20.b	13,2	22.b	12,4	24.b	13,2
18.c	13,2	20.c	13,2	22.c	12,4	24.c	13,2

Tabla 17: Resultados experimentales para el color verdadero.

Ensayo	Color Verdadero [mg/L Pt-Co]	Ensayo	Color Verdadero [mg/L Pt-Co]	Ensayo	Color Verdadero [mg/L Pt-Co]	Ensayo	Color Verdadero [mg/L Pt-Co]
1.a	312	5.a	366	9.a	333	13.a	325
1.b	334	5.b	381	9.b	365	13.b	364
1.c	341	5.c	402	9.c	389	13.c	364
2.a	305	6.a	355	10.a	357	14.a	343
2.b	334	6.b	364	10.b	352	14.b	372
2.c	315	6.c	330	10.c	354	14.c	361
3.a	696	7.a	623	11.a	488	15.a	560
3.b	600	7.b	688	11.b	538	15.b	515
3.c	623	7.c	695	11.c	549	15.c	575
4.a	612	8.a	671	12.a	489	16.a	508
4.b	611	8.b	691	12.b	554	16.b	488
4.c	650	8.c	621	12.c	417	16.c	496

Tabla 18: Resultados experimentales para el color verdadero sin utilizar Fe^{+2} .

Ensayo	Color Verdadero [mg/L Pt-Co]	Ensayo	Color Verdadero [mg/L Pt-Co]	Ensayo	Color Verdadero [mg/L Pt-Co]	Ensayo	Color Verdadero [mg/L Pt-Co]
17.a	271	19.a	257	21.a	261	23.a	266
17.b	283	19.b	273	21.b	260	23.b	288
17.c	284	19.c	270	21.c	284	23.c	284
18.a	284	20.a	243	22.a	234	24.a	252
18.b	260	20.b	260	22.b	255	24.b	269
18.c	281	20.c	269	22.c	250	24.c	259

Tabla 19: Carga de Fenol de afluentes sectoriales.

Afluentes sectoriales	Carga de Fenol [kg/h]	% Carga de Fenol
Blanqueo filtrado etapa D_0	0,05	1
Efluente madera Pino	0,05	1
Otros	0,06	1
Condensado contaminado L-2	0,41	10
Condensado proceso	0,95	23
Condensado combinado	2,58	64

Tabla 20: Carga de color de afluentes sectoriales.

Afluentes sectoriales	Carga de color	% Carga de color
Digestor L-2	19,96	1
Cond. combinado	21,48	1
Efluente madera pino	22,40	1
Blanqueo filtrado E ₀ A-B	55,81	3
Blanqueo filtrado D ₀ A-B	80,84	4
Otros	188,64	9
Blanqueo filtrado etapa E ₀	404,89	20
Blanqueo filtrado etapa D ₀	446,84	22
Rechazo limpiador 2 ^{rio}	793,33	39

Tabla 21: Carga de DBO₅ de afluentes sectoriales.

Afluentes sectoriales	Carga DBO ₅ [kg/h]	% Carga de DBO ₅
Rechazo limpiador secundario	48,65	3
Condensado de Proceso	76,75	6
Blanqueo filtrado D ₀ A-B	81,54	6
Blanqueo filtrado E ₀ A-B	110,13	8
Planta agua clarificador L-2	125,31	9
Blanqueo filtrado etapa E ₀	128,30	9
Otros	222,94	16
Blanqueo filtrado D ₀	598,69	43

APÉNDICE D: MEMORIAS DE CÁLCULO

D.1 Balance de Materia

%%
%%
% Sistema de ecuaciones diferenciales %
%%
%%

```
function dy=rigid2(t,y)  
dy=zeros(84,1); %vector columna
```

```
r1=y(32)*y(1)*y(2);  
r2=y(33)*y(1)*y(5);  
r3=y(34)*y(1)*y(7);  
r4=y(35)*y(3)*y(2);  
r5=y(36)*y(8)*y(2);  
r6=y(37)*y(5)*y(2);  
r7=y(38)*y(5)^2;  
r8=y(39)*y(5)*y(8);  
r9=y(40)*y(3)*y(8);  
r10=y(41)*y(5);  
r10s=y(42)*y(4)*y(7);  
r11=y(43)*y(3)*y(5)*y(4);  
r12=y(44)*y(3)*y(4)^2*y(7);  
r13=y(45)*y(8)^2;  
r14=y(46)*y(8)*y(7);  
r15=y(47)*y(5)*y(7)*y(4);  
r16=y(48)*y(11)*y(8)*y(4);  
r17=y(49)*y(12)*y(9);  
r18=y(50)*y(12)*y(2);  
r19=y(51)*y(12)*y(5);  
r20=y(52)*y(12)*y(3);  
r21=y(53)*y(12)*y(10);  
r22=y(54)*y(8)*y(13);  
r23=y(55)*y(8)*y(13);  
r24=y(56)*y(14)*y(1);  
r25=y(57)*y(15)*y(1);  
r26=y(58)*y(14)*y(8);  
r27=y(59)*y(15)*y(8);  
r28=y(60)*y(16)*y(1);  
r28s=y(61)*y(19)*y(3)*y(4);  
r29=y(62)*y(17)*y(1);  
r29s=y(63)*y(20)*y(3)*y(4);  
r30=y(64)*y(16)*y(8);  
r31=y(65)*y(17)*y(8);  
r32=y(66)*y(19)*y(3)*y(4);  
r32s=y(67)*y(22)*y(1);  
r33=y(68)*y(20)*y(3)*y(4);  
r33s=y(69)*y(23)*y(1);  
r34=y(70)*y(21)*y(1);  
r35=y(71)*y(1)*y(18);  
r36=y(72)*y(22)*y(8);  
r37=y(73)*y(23)*y(8);  
r38=y(74)*y(18)*y(8);  
r39=y(75)*y(26)*y(8);  
r40=y(76)*y(24)*y(8);
```

```

r41=y(77)*y(28)*y(8);
r42=y(78)*y(1)*y(25);
r43=y(79)*y(1)*y(27);
r44=y(80)*y(1)*y(29);
r45=y(81)*y(26)*y(8);
r46=y(82)*y(24)*y(8);
r47=y(83)*y(28)*y(8);
r48=y(84)*y(1)*y(28);

dy(1)=-r1-r2-r3+r4+r9+r11+r12+r20-r24-r25-r28+r28s-r29+r29s+r32-
r32s+r33-r33s-r34-r42-r43-r44-r48;
dy(2)=-r1-r4-r5-r6+r7+r11+r12+r13+r15-r18;
dy(3)=r1+r2+r3-r4-r9-r11-r12-r20+r24+r25+r28-r28s+r29-r29s-r32+r32s-
r33+r33s+r34+r42+r43+r44;
dy(4)=r1+r2+r10-r10s-r11-2*r12-r15-r16+r18+r19+r21+r28-r28s+r29-r29s-
r32+r32s-r33+r33s+r34;
dy(5)=r1-r2+r5-r6-2*r7-r8-r10+r10s-r11-r15+r18-r19;
dy(6)=r2+r3+r6+r7+r8+r14+r15+r19;
dy(7)=-r3+r10-r10s-r12-r14-r15;
dy(8)=r4-r5+r6-r8-r9-2*r13-r14-r16+r17+r21-r22-r23-r26-r27-r30-r31-
r36-r37-r38-r39-r40-r41-r45-r46-r47;
dy(9)=r4+r9+r14-r17;
dy(10)=r5+r6+r8+r16-r21;
r16+r17+r18+r19+r20+r21;
dy(12)=r16-r17-r18-r19-r20-r21;
dy(13)=-r22-r23;
dy(14)=r22-r24-r26;
dy(15)=r23-r25-r27;
dy(16)=r24-r28+r28s-r30;
dy(17)=r25-r29+r29s-r31;
dy(18)=r26+r27+r34-r35-r38;
dy(19)=r28-r28s-r32+r32s;
dy(20)=r29-r29s-r33+r33s;
dy(21)=r30+r31-r34;
dy(23)=r33-r33s-r37;
dy(24)=r35+r38-r40+r43+r45-r46;
dy(25)=r36+r37+r39-r42;
dy(26)=-r39+r42-r45;
dy(27)=r40-r43;
dy(28)=-r41+r44+r46-r47-r48;
dy(29)=r41-r44;
dy(30)=r45+r46+r47;
dy(31)=r48;
especifica k1
dy(33)=0; % velocidad especifica k2
dy(34)=0; % velocidad especifica k3
dy(35)=0; % velocidad especifica k4
dy(36)=0; % velocidad especifica k5
dy(37)=0; % velocidad especifica k6
dy(38)=0; % velocidad especifica k7
dy(39)=0; % velocidad especifica k8
dy(40)=0; % velocidad especifica k9
dy(41)=0; % velocidad especifica k10
dy(42)=0; % velocidad especifica k10s
dy(43)=0; % velocidad especifica k11
dy(44)=0; % velocidad especifica k12
dy(45)=0; % velocidad especifica k13
dy(46)=0; % velocidad especifica k14
dy(47)=0; % velocidad especifica k15
dy(48)=0; % velocidad especifica k16

```

dy(11)=-

dy(22)=r32-r32s-r36;

dy(32)=0; % velocidad

```

dy(49)=0; % velocidad especifica k17
dy(50)=0; % velocidad especifica k18
dy(51)=0; % velocidad especifica k19
dy(52)=0; % velocidad especifica k20
dy(53)=0; % velocidad especifica k21
dy(54)=0; % velocidad especifica k22
dy(55)=0; % velocidad especifica k23
dy(56)=0; % velocidad especifica k24
dy(57)=0; % velocidad especifica k25
dy(58)=0; % velocidad especifica k26
dy(59)=0; % velocidad especifica k27
dy(60)=0; % velocidad especifica k28
dy(61)=0; % velocidad especifica k28r
dy(62)=0; % velocidad especifica k29
dy(63)=0; % velocidad especifica k29r
dy(64)=0; % velocidad especifica k30
dy(65)=0; % velocidad especifica k31
dy(66)=0; % velocidad especifica k32
dy(67)=0; % velocidad especifica k32r
dy(68)=0; % velocidad especifica k33
dy(69)=0; % velocidad especifica k33r
dy(70)=0; % velocidad especifica k34
dy(71)=0; % velocidad especifica k35
dy(72)=0; % velocidad especifica k36
dy(73)=0; % velocidad especifica k37
dy(74)=0; % velocidad especifica k38
dy(75)=0; % velocidad especifica k39
dy(76)=0; % velocidad especifica k40
dy(77)=0; % velocidad especifica k41
dy(78)=0; % velocidad especifica k42
dy(79)=0; % velocidad especifica k43
dy(80)=0; % velocidad especifica k44
dy(81)=0; % velocidad especifica k45
dy(82)=0; % velocidad especifica k46
dy(83)=0; % velocidad especifica k47
dy(84)=0; % velocidad especifica k48

```

```
end
```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

D.2 Función Objetivo

%%
%%
% Definicion de la funcion objetivo %
%%
%%

function F=myfun(k)

Fe0=0.71626824e-3; %mg/L concentracion inicial de Hierro
H2O20=5.87981424e-3; %mg/L concentracion inicial de Peroxido
PhOH0=0.1593828e-3; %mg/L concentracion inicial de Fenol

[X,Y]=ode23s(@rigid2,[0 3600],[0 H2O20 Fe0 0 0 0 0 0 Fe0 0 PhOH0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 k(1) k(2) k(3) k(4) k(5) k(6) k(7)
k(8) k(9) k(10) k(11) k(12) k(13) k(14) k(15) k(16) k(17) k(18)
k(19) k(20) k(21) k(22) k(23) k(24) k(25) k(26) k(27) k(28) k(29)
k(30) k(31) k(32) k(33) k(34) k(35) k(36) k(37) k(38) k(39) k(40)
k(41) k(42) k(43) k(44) k(45) k(46) k(47) k(48) k(49) k(50) k(51)
k(52) k(53)]);
pp=spline(X,Y(:,13));

C7=ppval(pp,60);
C8=ppval(pp,3600);

c7=0.0796914e-3; %mg/L concentracion de PhOH a 1 min
c8=0.0750870e-3; %mg/L concentracion de PhOH a 60 min

Fe0=0.71626824e-3;
H2O20=29.3990712e-3;

[X,Y]=ode23s(@rigid2,[0 3600],[0 H2O20 Fe0 0 0 0 0 0 Fe0 0 PhOH0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 k(1) k(2) k(3) k(4) k(5) k(6) k(7) k(8) k(9) k(10) k(11) k(12) k(13) k(14)
k(15) k(16) k(17) k(18) k(19) k(20) k(21) k(22) k(23) k(24) k(25) k(26) k(27) k(28) k(29) k(30) k(31)
k(32) k(33) k(34) k(35) k(36) k(37) k(38) k(39) k(40) k(41) k(42) k(43) k(44) k(45) k(46) k(47) k(48)
k(49) k(50) k(51) k(52) k(53)]);
pp=spline(X,Y(:,13));

C9=ppval(pp,60);
C10=ppval(pp,3600);

c9=0.0665866e-3; %mg/L concentracion de PhOH a 1 min
c10=0.0425021e-3; %mg/L concentracion de PhOH a 60 min

Fe0=3.58134121e-3;
H2O20=5.87981424e-3;

[X,Y]=ode23s(@rigid2,[0 3600],[0 H2O20 Fe0 0 0 0 0 0 Fe0 0 PhOH0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 k(1) k(2) k(3) k(4) k(5) k(6) k(7) k(8) k(9) k(10) k(11) k(12) k(13) k(14)
k(15) k(16) k(17) k(18) k(19) k(20) k(21) k(22) k(23) k(24) k(25) k(26) k(27) k(28) k(29) k(30) k(31)
k(32) k(33) k(34) k(35) k(36) k(37) k(38) k(39) k(40) k(41) k(42) k(43) k(44) k(45) k(46) k(47) k(48)
k(49) k(50) k(51) k(52) k(53)]);
pp=spline(X,Y(:,13));

C11=ppval(pp,60);
C12=ppval(pp,3600);

c11=0.1303397e-3; %mg/L concentracion de PhOH a 1 min
c12=0.1204226e-3; %mg/L concentracion de PhOH a 60 min

```
Fe0=3.58134121e-3;
H2O2=29.3990712e-3;
```

```
[X,Y]=ode15s(@rigid2,[0 3600],[0 H2O2 Fe0 0 0 0 0 0 0 Fe0 0 PhOH0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 k(1) k(2) k(3) k(4) k(5) k(6) k(7) k(8) k(9) k(10) k(11) k(12) k(13) k(14)
k(15) k(16) k(17) k(18) k(19) k(20) k(21) k(22) k(23) k(24) k(25) k(26) k(27) k(28) k(29) k(30) k(31)
k(32) k(33) k(34) k(35) k(36) k(37) k(38) k(39) k(40) k(41) k(42) k(43) k(44) k(45) k(46) k(47) k(48)
k(49) k(50) k(51) k(52) k(53)]);
pp=spline(X,Y(:,13));
```

```
C13=ppval(pp,60);
C14=ppval(pp,3600);
```

```
c13=0.1190058e-3; %mg/L concentracion de PhOH a 1 min
c14=0.1204226e-3; %mg/L concentracion de PhOH a 60 min
```

% error relativo porcentual

```
F=[(C7-c7)/c7*100
(C8-c8)/c8*100
(C9-c9)/c9*100
(C10-c10)/c10*100
(C11-c11)/c11*100
(C12-c12)/c12*100
(C13-c13)/c13*100
(C14-c14)/c14*100]
end
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

D.3 Solución Numérica

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
% Solucion numerica del problema
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
x=lsqnonlin(@myfun,k0)
%x=fsolve(@myfun,k0)
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

D.4 Gráfico del Modelo Cinético

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
% Concentracion de compuestos
%
% en funcion del tiempo y concentracion inicial de H2O2
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
comp=13; %numero del compuesto analizado, modificable. (13=PhOH)
Fe0=3.58134121e-3; %concentracion inicial de Fe+2, modificable
```