

Optimización del proceso sono-foto-Fenton para el tratamiento de aguas residuales usando un diseño central compuesto¹

Mateo Castrillón-Marín², Ainhoa Rubio-Clemente³

RESUMEN

Introducción. Debido al aumento de la toxicidad de las aguas residuales y a la limitada eficiencia de los sistemas convencionales, se hace necesaria la aplicación de procesos alternativos, entre los que destaca el sistema sono-foto-Fenton.

Objetivo. Con este trabajo se busca optimizar las variables que afectan directamente el poder de oxidación del proceso sono-foto-Fenton, tales como el pH de la solución y la concentración de agente oxidante y promotor, para el tratamiento de un agua residual de origen petroquímico, con el fin de validar la conveniencia del uso de diseños de experimentos basados en un número reducido de corridas.

Materiales y métodos. Para ello, se utilizó un diseño de experimentos central compuesto centrado en las caras, cuyo modelo de regresión de segundo orden obtenido fue validado. Los resultados alcanzados fueron comparados con los reportados en la literatura usando un mayor número de corridas experimentales.

Resultados. Bajo condiciones de operación optimizadas (3 unidades de pH, 525 mg/L de H₂O₂ y 25,70 mg/L de Fe²⁺) se obtuvieron remociones de DQO > 70 %. Estos resultados fueron similares a las condiciones óptimas obtenidas e informadas previamente en la literatura utilizando un diseño de experimentos factorial completo.

¹ Artículo original derivado del proyecto de investigación "Aplicación del diseño de experimentos central compuesto en la optimización de un sistema de tratamiento de aguas residuales" adscrito a la Facultad de Ingeniería, financiado por el Tecnológico de Antioquia–Institución Universitaria, y realizado entre agosto y diciembre de 2019.

² Ingeniero Ambiental. Facultad de Ingeniería, Tecnológico de Antioquia–Institución Universitaria T. de A, Medellín–Colombia. Código ORCID 0000-0002-5585-0681.

³ Doctora en Ciencias de la Salud, Doctora en Ingeniería Ambiental, Magíster en Educación Bilingüe, Magíster en Ciencias Ambientales, Licenciada en Ciencias Ambientales. Docente e Investigadora. Facultad de Ingeniería, Tecnológico de Antioquia–Institución Universitaria T. de A, Medellín–Colombia. Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, U. de A, Medellín–Colombia. Código ORCID 0000-0003-1527-260X.

Autor para correspondencia: ainhoarubioclem@gmail.com

Recibido: 02/07/2020 Aceptado: 04/11/2020

Conclusiones. Se demuestra, por tanto, la importancia de llevar a cabo diseños de experimentos que permitan optimizar sistemas de tratamiento de aguas usando un reducido número de corridas, lo cual se traduce en la reducción tanto de costos económicos como de tiempos

de experimentación y análisis de la variable respuesta objeto de estudio.

Palabras clave: diseño de experimentos, tratamiento del agua, proceso avanzado de oxidación, contaminante persistente, contaminación.

Optimization of the sono-photo-Fenton process for wastewater treatment using a central composite design.

ABSTRACT

Introduction. Due to the increased toxicity of wastewater and the limited efficiency of conventional systems, the application of alternative processes is required, among which the sono-photo-Fenton system is highlighted.

Objective. This work aims at optimizing the variables that directly affect the oxidation power of the sono-photo-Fenton process, such as the pH of the solution and the concentration of the oxidizing and the promoting agents, for the treatment of a petrochemical wastewater, in order to validate the suitability of using designs of experiments based on a reduced number of runs.

Materials and methods. For this purpose, a face-centered composite central experiment design was used, whose second-order regression model was validated. The results achieved were compared

to those ones reported in the literature using a larger number of experimental runs.

Results. Under optimized operating conditions (3 pH units, 525 mg/L H_2O_2 and 25,70 mg/L Fe^{2+}), COD removals > 70 % were obtained. These results were similar to the optimal conditions previously obtained and informed in the literature by using a full factorial experiment design.

Conclusions. Therefore, it is demonstrated the importance of conducting designs of experiments that allow optimizing water treatment systems using a reduced number of runs, which results in the reduction of both economic costs and times of experimentation and analysis of the response variable of interest.

Keywords: design of experiments, water treatment, advanced oxidation process, persistent pollutant, pollution.

Otimização do processo sono-foto-Fenton para o tratamento de águas residuais usando um experimento composto central

RESUMO

Introdução. Devido ao aumento da toxicidade das águas residuais e à eficiência limitada dos sistemas convencionais, é necessário aplicar processos alternativos, dentre os quais se destaca o sistema sono-photo-Fenton.

Objetivo. Este trabalho busca otimizar as variáveis que afetam diretamente o poder de oxidação do processo sono-foto-Fenton, como o pH da solução e a concentração de oxidante e de agente promotor, para o tratamento de águas residuais de origem petroquímico, a fim de validar a conveniência de usar disenos experimentais com base em um número reduzido de execuções.

Materiais e métodos: Para isso, foi utilizado um diseno experimental central composto centralizado na face, cujo modelo de regressão de segunda ordem foi validado. Os resultados alcançados foram comparados aos relatados na literatura com um número maior de

execuções experimentais.

Resultados. Sob condições operacionais otimizadas (3 unidades de pH, 525 mg/L H₂O₂ e 25,70 mg/L Fe²⁺), foram obtidas remoções de DQO > 70 %. Esses resultados foram semelhantes às condições ótimas previamente obtidas e informadas na literatura usando um diseno experimento fatorial completo.

Conclusões. Portanto, é demonstrada a importância da realização de experimentos que permitam otimizar os sistemas de tratamento de água usando um número reduzido de execuções, o que se traduz na redução de custos econômicos e nos tempos de experimentação e análise da variável resposta em estudo.

Palavras-chave: diseno de experimentos, tratamento de água, processo avançado de oxidação, contaminante persistente, contaminação.

INTRODUCCIÓN

El agua dulce es un recurso esencial para la vida no sólo la del ser humano sino también para la del resto de seres vivos (Alimi, Farner-Budarz, Hernandez, & Tufenkji, 2018). Como es ampliamente conocido, el agua se encuentra en estado sólido, líquido y gaseoso, en forma de vapor de agua, en los diferentes compartimentos ambientales que están vinculados entre sí a través del denominado ciclo hidrogeológico. A pesar de que, aproximadamente, un 97,50 % es agua salada, formando parte de los mares y océanos, solamente el 2,50 % restante es agua

dulce, de la cual únicamente el 1 % está disponible para uso y disfrute, pues aproximadamente el 69 % se encuentra formando parte de los casquetes polares y glaciares de montaña, y el 30 % se encuentra en el subsuelo formando parte de acuíferos profundos y de la humedad edáfica. Desafortunadamente, con el rápido crecimiento económico experimentado en las últimas décadas y el crecimiento exponencial de la población, los recursos acuáticos están cada vez más contaminados, principalmente debido a descargas industriales de

agua residual no tratada (Fu, Lauke, & Mai, 2019); problema que se ve agudizado especialmente debido a la gran variedad de efluentes contaminados, como es el caso del que procede de las industrias petroquímicas (Razavi & Miri, 2015), cuyos derivados del fenol como los nitrofenoles van a dar lugar a graves efectos para la salud humana, en particular, y el medio ambiente, en general, dado su carácter tóxico y refractario a los procesos actuales con los que operan las plantas de tratamiento de aguas residuales (Aslam et al., 2015).

Además de la baja eficiencia de los sistemas tradicionales de tratamiento usados para la descontaminación de aguas residuales con presencia de nitrofenoles, cabe destacar que, tras la aplicación de estas técnicas de tratamiento convencionales, pueden aparecer también subproductos altamente solubles en el agua e incluso de mayor toxicidad y estabilidad que el compuesto de origen (Shokri, 2015). Por consiguiente, se hace necesaria la aplicación de tecnologías de tratamiento alternativas a los procesos tradicionales capaces de superar las limitaciones de éstos. En este sentido, los procesos de oxidación avanzada (POAs) se posicionan como opciones de gran atractivo en comparación con los sistemas tradicionales presentes en las plantas de tratamiento, dada su alta eficiencia en la degradación de una gran cantidad de contaminantes orgánicos persistentes (Wang, Thuy, Srivastava, Ambat, & Sillanpää, 2019). Los POAs se definen como procesos fisicoquímicos caracterizados por la formación de radicales hidroxilos ($\text{HO}\bullet$), los cuales son especies transitorias no selectivas con un alto poder de oxidación asociado ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) (Litter & Quici, 2010). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos y no fotoquímicos (Boczkaj & Fernandes, 2017), mediante la combinación de diferentes fuentes de energía, agentes oxidantes, catalizadores y/o promotores, dando lugar a cambios profundos en la estructura química de los compuestos orgánicos con los que reaccionan, produciendo su total mineralización; es decir, su

transformación en compuestos inocuos para la salud, tales como el dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) e iones inorgánicos, como nitratos (NO_3^-), cloruros (Cl^-), sulfatos (SO_4^{2-}) y fosfatos (PO_4^{3-}), entre otros (Gagol, Przyjazny, & Boczkaj, 2018; Wang et al., 2019). Asimismo, estos POAs presentan grandes ventajas en cuanto a remoción de contaminantes se trata; dentro de estas ventajas se destaca que se logran tratar contaminantes a muy bajos niveles de concentración, del orden de $\mu\text{g/L}$ y ng/L , mitigando además los riesgos para la salud asociados a la generación de los denominados intermediarios de reacción (Alimi et al., 2018).

Cabe destacar que recientemente se ha reportado un gran número de investigaciones, las cuales se han basado en el uso de sistemas de tratamiento de contaminantes orgánicos dada su alta toxicidad y permanencia en los ecosistemas acuáticos. Entre estos tratamientos, se menciona la fotocatalisis heterogénea, electro-catálisis y foto-electro-catálisis, entre otras técnicas encaminadas a la degradación de este tipo de sustancias (Schäfer & Chatenet, 2018; Alimi et al., 2018). Si bien, dentro de los diferentes POAs reportados en la literatura, destacan las tecnologías avanzadas oxidativas en las que se combina el ultrasonido y el proceso Fenton, por ser altamente eficientes, dando lugar a efectos sinérgicos en comparación con las eficiencias obtenidas aplicando los procesos de manera individual (Jiménez, Andreozzi, Micó, Álvarez, & Contreras, 2019). Por ejemplo, Yehia y colaboradores encontraron eficiencias de remoción del 20 % para 25 mg/L de fenol a pH de 7 y temperatura de 25 °C aplicando ultrasonido a 20 kHz de frecuencia y 125 W de potencia (Yehia, Eshaq, Rabie, Mady, & ElMetwally, 2015). Después de combinar el efecto del ultrasonido con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en un rango de 10 a 30 mmol/L, se observó el aumento de la eficiencia de remoción del contaminante de interés en un 30 y 40 %, respectivamente, para la menor y mayor concentración de agente oxidante ensayada. Por su parte,

estos autores encontraron que una frecuencia de 20 kHz y una potencia de 125 W combinada con 30 mg/L de H_2O_2 y 1 g/L de Fe^0 bajo las mismas condiciones de pH y temperatura daba lugar a una degradación del 75 % de fenol sin la generación de intermediarios de reacción más tóxicos que el compuesto de origen (Yehia et al., 2015).

Cabe destacar que la acción individual del ultrasonido da lugar a la formación de burbujas de cavitación en la solución acuosa, las cuales van a ir creciendo a medida que pasan a través de ellas las ondas de ultrasonido hasta que se produce su implosión. En este momento, se generan zonas localizadas en la solución de altas presiones y temperaturas, dando lugar a la ruptura de las moléculas de agua que migran hacia el interior de las burbujas de gas, formándose radicales de hidrógeno ($H\bullet$) y $HO\bullet$, como se muestra en la ecuación 1, los cuales son extremadamente reactivos (Hassani et al., 2018; Exposito-Rodriguez, Laissue, Yvon-Durocher, Smirnof, & Mullineaux, 2017). A su vez, los $HO\bullet$ formados pueden reaccionar con los contaminantes presentes en el agua a tratar, dando lugar a su degradación (Boczka & Fernandes, 2017), como se ha mencionado

anteriormente. Por otro lado, cabe resaltar que aquellos contaminantes volátiles o de carácter hidrofóbico que se encuentran en el interior de las burbujas de cavitación o en la interfase formada entre la superficie de la burbuja y el medio acuático pueden sufrir descomposición térmica durante la implosión de ésta (Hassani et al., 2018). No obstante, existen también reacciones secundarias que van a limitar la acción degradativa de los contaminantes por parte de la aplicación de las ondas de ultrasonido de manera individual, ya que existe una alta probabilidad de que se combinen los radicales $H\bullet$ y $HO\bullet$ antes de salir del interior de la burbuja, dando lugar a H_2O , como se describe en la ecuación 2 (Hassani et al., 2018). Además, el $H\bullet$ también puede reaccionar con el oxígeno (O_2) disuelto presente en el agua, formándose radicales hidroperoxilo ($HO_2\bullet$) (ecuación 3). Aunque estos radicales tienen carácter oxidativo, éste es menor en comparación con el potencial de oxidación asociado al $HO\bullet$ (Song et al., 2006). Por otro lado, puede existir una recombinación de los radicales formados, ya sean $HO\bullet$ o $HO_2\bullet$ (ecuación 4 y 5, respectivamente), de modo que el poder de oxidación del sistema se ve reducido.

Ecuación 1

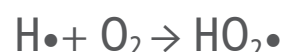
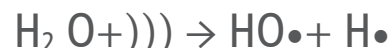
Ecuación 2

Ecuación 3

Ecuación 4

Ecuación 5

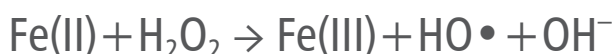
)): Ultrasonido



De las reacciones representadas por las ecuaciones 4 y 5 se observa la generación secundaria de H_2O_2 , el cual es un agente oxidante, como se mencionó anteriormente. Aunque el poder de oxidación del H_2O_2 es inferior al asociado a los $\text{HO}\cdot$ y $\text{HO}_2\cdot$, el H_2O_2 formado puede ser utilizado para la generación adicional de $\text{HO}\cdot$ mediante la adición de agentes promotores, tales como iones de hierro en sus diferentes formas, como el ion ferroso (Fe(II)), dando lugar a lo que se conoce como el proceso Fenton, lo cual se describe en la ecuación 6. Este proceso, a su vez, puede verse mejorado incluso añadiendo externamente

H_2O_2 . Posteriormente, los iones Fe(II) pueden ser regenerados cuando los iones Fe(III) reaccionan con moléculas adicionales de H_2O_2 (ecuaciones 7-9). Sin embargo, las constantes de velocidad asociadas a las ecuaciones 8 y 9 son más lentas que la relativa a la ecuación 7, por lo que la irradiación de la solución con radiación UV-vis acelera el proceso de generación de nuevos $\text{HO}\cdot$ (ecuación 10) (Litter & Quici, 2010), dando lugar al proceso conocido como foto-Fenton.

Ecuación 6



Ecuación 7



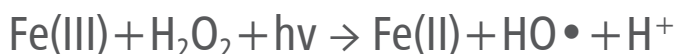
Ecuación 8



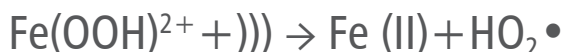
Ecuación 9



Ecuación 10



Ecuación 11



Ecuación 12



Ecuación 13



)): Ultrasonido

Por otro lado, es importante destacar que las ondas de ultrasonido pueden facilitar la regeneración de Fe(OOH)^{2+} , dando lugar a nuevos iones Fe(II) , como se describe en la ecuación 11; de igual manera, la regeneración de Fe(II) puede venir de la reacción de Fe(III) con $\text{H}\cdot$ (ecuación 12). Por su parte, el H_2O_2 puede fotolizarse dando lugar

a dos $\text{HO}\cdot$ (ecuación 13). En consecuencia, el poder de oxidación del sistema se incrementa, de modo que aumenta la eficiencia en la degradación de contaminantes presentes en las aguas (Dükkancı, Vinatoru, & Mason, 2014; Vaishnav, Kumar, Ameta, & Punjabi, 2012).

En la figura 1 se recoge de manera simplificada las reacciones principales involucradas en el proceso sono-foto-Fenton, descritas anteriormente.

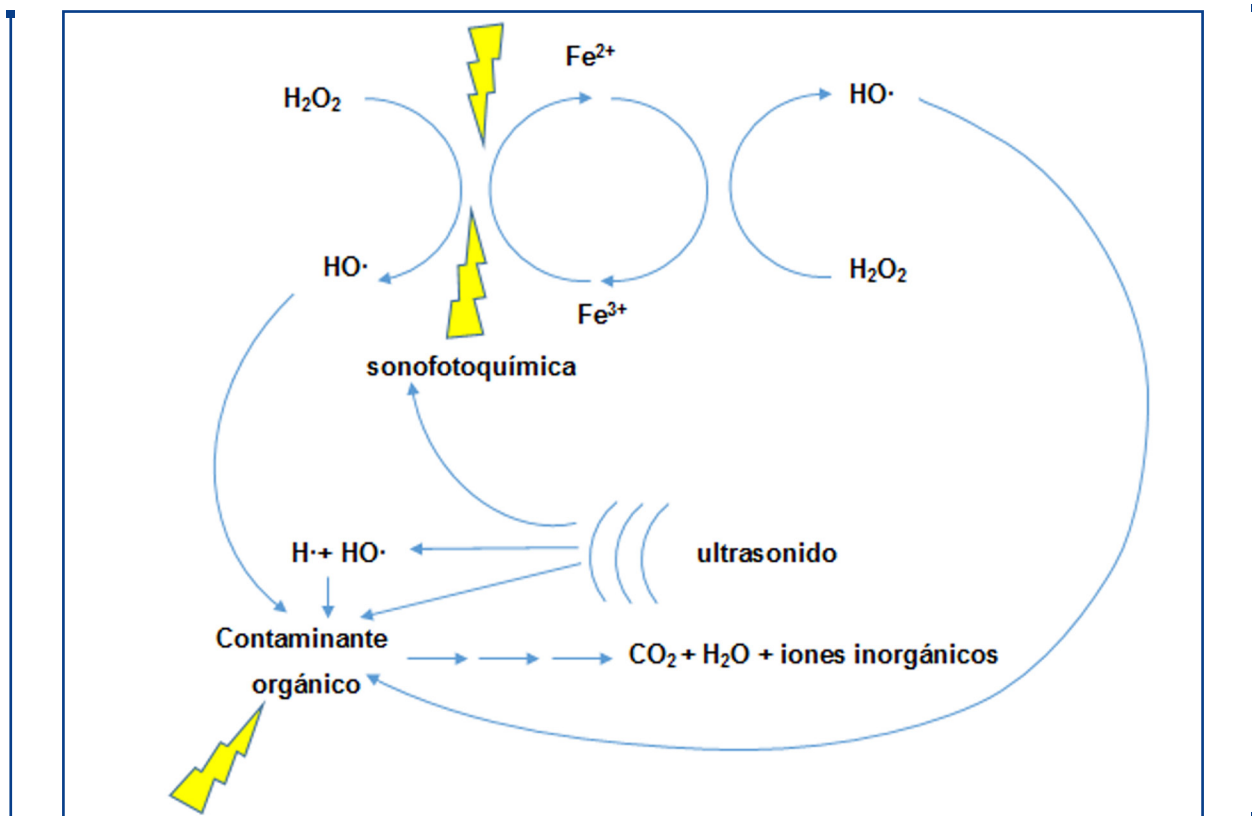


Figura 1. Reacciones principales involucradas en el proceso sono-foto-Fenton.

Fuente: elaborada por los autores

Uno de los aspectos más relevantes en la aplicación de un POA consiste en realizar una correcta optimización de las condiciones de operación o factores que afectan su eficiencia, para lo cual el uso de herramientas quimiométricas está cada vez más extendido (Ferreira et al., 2018). Es de señalar que, en rasgos generales, la evaluación de las variables que influyen en un proceso

de tratamiento determinado se realiza de manera individual, sin tener en cuenta las combinaciones de éstas; es decir, se utilizan técnicas en las que se analiza un factor a la vez. En este sentido, esta estrategia usada de manera convencional no tiene en cuenta las relaciones y/o interacciones existentes entre los factores o parámetros considerados y los niveles en los cuales

están siendo analizados (Ferreira et al., 2018). Con el fin de determinar las posibles interacciones entre los factores de operación a ser optimizados, destaca el uso de los denominados diseños de experimentos (DOEs por sus siglas en inglés) que emplean lo que se conoce como metodología de superficie de respuesta (RSM por sus siglas en inglés) (Shaykhi & Zinatizadeh, 2014; Suárez-Escobar, Pataquiva-Mateus, & López-Vasquez, 2016), permitiendo, de este modo, la modelación de sistemas complejos. Un DOE puede definirse como aquella técnica que se basa en la selección de un conjunto de factores y niveles que afectan el funcionamiento o rendimiento de un proceso característico, ya que influyen sobre la(s) variable(s) respuesta objeto de estudio (Montgomery, 2013). Existe una gran cantidad de DOEs, tales como los diseños factoriales completos. Estos DOEs consisten en el establecimiento de una matriz experimental, en la cual se realizan todas las combinaciones posibles de los niveles a los que son evaluados los diferentes factores de operación de interés. No obstante, cabe destacar que este tipo de DOE, a pesar de permitir conocer las interacciones entre los parámetros objeto de estudio, trae consigo un número alto de corridas, lo que conlleva a costos elevados durante la optimización del proceso objeto de estudio. Por consiguiente, el uso del diseño central compuesto centrado en las caras se propone como alternativa para la optimización de sistemas de tratamiento de aguas, ya que permite llegar a resultados similares, en cuanto a condiciones experimentales óptimas se refiere, a los obtenidos con un DOE factorial completo mediante un reducido número de experimentos.

Bajo este contexto, el presente trabajo se basa en la optimización del proceso sono-foto-Fenton para la degradación de compuestos derivados del fenol procedentes de un agua residual de origen petroquímico mediante la realización de un DOE central compuesto centrado en las caras con el fin de validar la conveniencia del diseño de experimentos empleado y su equivalencia con un diseño factorial completo. Para ello, se utilizaron

los datos reportados por Shokri (2018). Los resultados alcanzados en cuanto a la optimización de los factores influyentes en el rendimiento del POA mencionado, tales como pH, concentración de agente oxidante y promotor, fueron comparados con los obtenidos por los autores referidos. De igual manera, la viabilidad del modelo de regresión construido capaz de explicar la variabilidad de la variable respuesta seleccionada (remoción de la demanda química de oxígeno (DQO) mediante el proceso sono-foto-Fenton) fue comparada con dicho estudio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Metodología de superficie de respuesta.

De manera convencional, la optimización de un proceso específico en el que intervienen varios factores, generalmente se lleva a cabo mediante la variación de un solo factor a la vez, conservando los demás parámetros fijados en un nivel determinado (Ayodele, Lim, & Hameed, 2012). Por consiguiente, el proceso de optimización se hace dispendioso; además, este tipo de técnicas no permiten conseguir una correcta optimización. Recientemente, se ha aplicado la RSM con el fin de conocer y optimizar el rendimiento de sistemas complejos de una manera eficiente (Shaykhi & Zinatizadeh, 2014; Suárez-Escobar et al., 2016). Por otro lado, debido a la aplicación de la RSM, se pueden evaluar las interacciones de los factores que influyen en la eficiencia del proceso a ser optimizado con un número reducido de experimentos, sin necesidad de incurrir en altos costos de experimentación y análisis de los resultados.

Cabe destacar que la RSM consiste en la modelación de un proceso afectado por un conjunto de variables independientes, las cuales son evaluadas en un rango

específico, cuyo objetivo consiste en la optimización de las mismas para obtener el objetivo esperado, ya sea la maximización o minimización de la variable respuesta, mediante el agrupamiento de un conjunto de técnicas matemáticas y pruebas estadísticas (Montgomery, 2013).

También debe notarse que la RSM permite cuantificar los parámetros que se encuentran relacionados, ocasionando que éstos sean controlables. Estudios afirman que, por medio del uso de la RSM, la optimización de un proceso se hace de manera rápida y eficaz para alcanzar los resultados esperados, a diferencia de los métodos tradicionales, los cuales implican mayores tiempos y costos de experimentación (Myers, Montgomery, & Anderson-Cook, 2016). Dentro de los diferentes DOEs, el diseño central compuesto (CCD por sus siglas en inglés) es ampliamente utilizado (Nwabueze, 2010), debido a las ventajas asociadas a su uso, tales como la reducción en el número de corridas experimentales, si lo comparamos con un DOE factorial completo, lo cual se traduce en una disminución en los costos de optimización de un proceso específico.

El modelo matemático de regresión de segundo orden en el análisis de la superficie de respuesta que interactúa según la variable (Y_i) utilizando un CCD centrado en las caras puede expresarse conforme a la ecuación 14.

$$\text{Ecuación 14} \quad Y_i = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j$$

donde Y_i hace referencia a la variable respuesta, en este caso en particular, al porcentaje de remoción de DQO; b_0 es una constante; b_i y b_{ii} hacen referencia a los coeficientes lineales y cuadráticos de los factores; por

su parte, b_{ij} hace alusión a cada uno de los coeficientes de interacción. Finalmente, x_i y x_j hacen referencia a los valores codificados de los factores (Tak et al., 2015).

En este estudio, se aplicó un CCD como RSM con el fin de optimizar la reducción de compuestos fenólicos presentes en un agua residual de origen petroquímico mediante el uso del POA sono-foto-Fenton. Los factores considerados fueron la concentración de ión ferroso (Fe^{2+}), el pH inicial del efluente de la industria y la concentración de H_2O_2 , los cuales fueron evaluados a tres niveles diferentes con su correspondiente codificación (nivel bajo, -1, nivel medio, 0, y nivel alto, +1). Estos niveles se muestran en la tabla 1. Asimismo, se añadieron 2 puntos al centro con el fin de evaluar la curvatura y estimar el error aleatorio en el análisis de varianza (ANOVA por sus siglas en inglés) realizado, al permitir obtener grados de libertad adicionales.

Tabla 1. Factores de operación y niveles.

Variables	Símbolos	Rango y Niveles		
		-1	0	+1
Ion ferroso (mg/L)	$[\text{Fe}^{2+}]$	12	24	36
Peróxido de hidrógeno (mg/L)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	250	500	750
pH del agua a tratar	pH	3	6,50 (7)	10

Fuente: elaborada por los autores

Los resultados obtenidos a partir de este diseño, en términos de variabilidad explicada por el modelo de regresión de segundo orden construido, significancia de los efectos principales, interacciones de los factores y optimización de las variables objeto de estudio fueron comparados con los obtenidos por Shokri (2018) mediante la aplicación de un DOE factorial completo,

consistente en 27 corridas experimentales, los cuales fueron ejecutados de manera aleatoria.

Para ello, se llevó a cabo el ANOVA y se obtuvo un modelo de regresión de segundo orden que permitiera explicar la variable respuesta estudiada; esto es, la maximización del porcentaje de remoción de compuestos fenólicos en términos de DQO. El modelo de regresión de segundo orden fue validado atendiendo a la normalidad y homocedasticidad, significancia del modelo y grado de ajuste de la variabilidad de la variable respuesta.

Para el procesamiento y análisis estadístico de los resultados se utilizó el software Statgraphics Centurión XVI.I ® (Statpoint, Warrenton, VA, USA).

Es importante mencionar que la frecuencia y potencia del equipo de ultrasonido utilizado fueron fijadas a 20 kHz y 800 W, respectivamente. La lámpara utilizada consistió en una lámpara de mercurio (Hg) de baja presión (254 nm) (Shokri, 2018). En este sentido, dichos parámetros aun siendo variables de gran interés en el rendimiento del POA seleccionado, no fueron contempladas como factores en el CCD realizado en este estudio.

Agua de origen, métodos analíticos y matriz experimental.

Principalmente, este trabajo se ha basado en los resultados encontrados por el estudio realizado por Shokri (2018), en el cual se evaluó la eficiencia de diversas variables que influyen en el proceso sono-foto-Fenton para la eliminación de compuestos fenólicos en un agua residual procedente de una industria petroquímica basándose en un DOE factorial completo.

La información relativa a las características del agua de origen, el arreglo experimental utilizado para la

implementación del proceso sono-foto-Fenton y el método analítico usado en la determinación de la DQO, así como la matriz experimental utilizada y los cálculos realizados para la estimación de la eficiencia del POA seleccionado, se encuentran detalladas en Shokri (2018).

RESULTADOS

Con el fin de verificar la aplicabilidad del CCD para la obtención de resultados comparables con los obtenidos a través de un DOE factorial completo, en cuanto a la optimización de las variables independientes: pH, concentración de H_2O_2 y concentración de Fe^{2+} , se obtuvo la matriz experimental que se muestra en la tabla 2, la cual estuvo constituida por 16 corridas.

Tabla 2. Matriz experimental relativa al diseño central compuesto centrado en las caras, y variable respuesta al cabo de 60 min de tratamiento.

Número de corridas	Dosis inicial de Fe ²⁺ (mg/L)	pH inicial	Dosis inicial de H ₂ O ₂ (mg/L)	Remoción de DQO (%)	
				Experimental	Predicha
1	36	3	250	65,10	65,07
2	36	10	750	32,90	32,63
3	12	6,50 (7)	500	49,30	48,59
4	24	6,50 (7)	500	54	55,86
5	12	3	250	60,30	61,87
6	24	6,50 (7)	500	54	55,86
7	12	3	750	64,20	63,86
8	24	6,50 (7)	250	51,20	47,87
9	36	3	750	67,80	67,06
10	24	3	500	76	75,10
11	12	3	750	64,20	63,86
12	36	6,50 (7)	500	52,50	51,79
13	36	10	250	20,80	22,54
14	12	10	250	19,30	19,34
15	24	6,50 (7)	750	52	53,91
16	24	10	500	38	36,62

Fuente: elaborada por los autores

Análisis de varianza y efectos principales.

Con el fin de correlacionar la variable respuesta (porcentaje de remoción de DQO) con el POA sono-foto-Fenton, se llevó a cabo el ANOVA, el cual nos permitió conocer la significancia de los factores considerados

(pH, concentración de H_2O_2 y concentración de Fe^{2+}), tanto en lo que se refiere a sus efectos principales como efectos cuadráticos y efectos de interacción. En la tabla 3 se recoge el ANOVA obtenido, incluyendo la suma de cuadrados, los grados de libertad, los cuadrados medio y los valores-F y valores-P asociados.

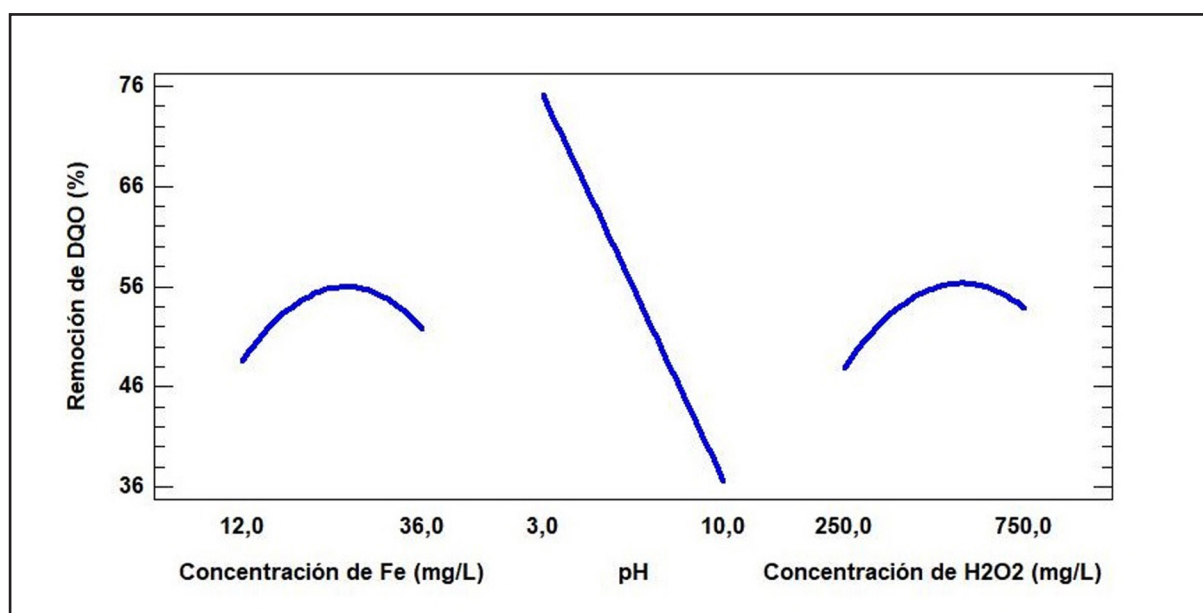
Tabla 3. Test ANOVA para el modelo de regresión cuadrático correspondiente a la remoción de DQO por medio del proceso sono-foto-Fenton.

Parámetros	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor -F	Valor -P
A: Concentración de Fe^{2+}	25,60	1	25,60	7,22	0,0249
B: pH	3701,78	1	3701,78	1043,72	0,0000
C: Concentración de H_2O_2	91,204	1	91,204	25,72	0,0007
AA	94,0919	1	94,0919	26,53	0,0006
BC	32,805	1	32,805	9,25	0,014
CC	72,2705	1	72,2705	20,38	0,0015
Error Total	31,9205	9	3,54672		
Total (corr.)	4194,38	15			

Fuente: elaborada por los autores

Por su parte, en la figura 2 puede observarse la influencia de los factores de operación introducidos en el DOE seleccionado sobre la variable respuesta.

Figura 2. Efectos principales relacionados con el porcentaje de remoción de DQO por medio del proceso sono-foto-Fenton.



Fuente: elaborada por los autores

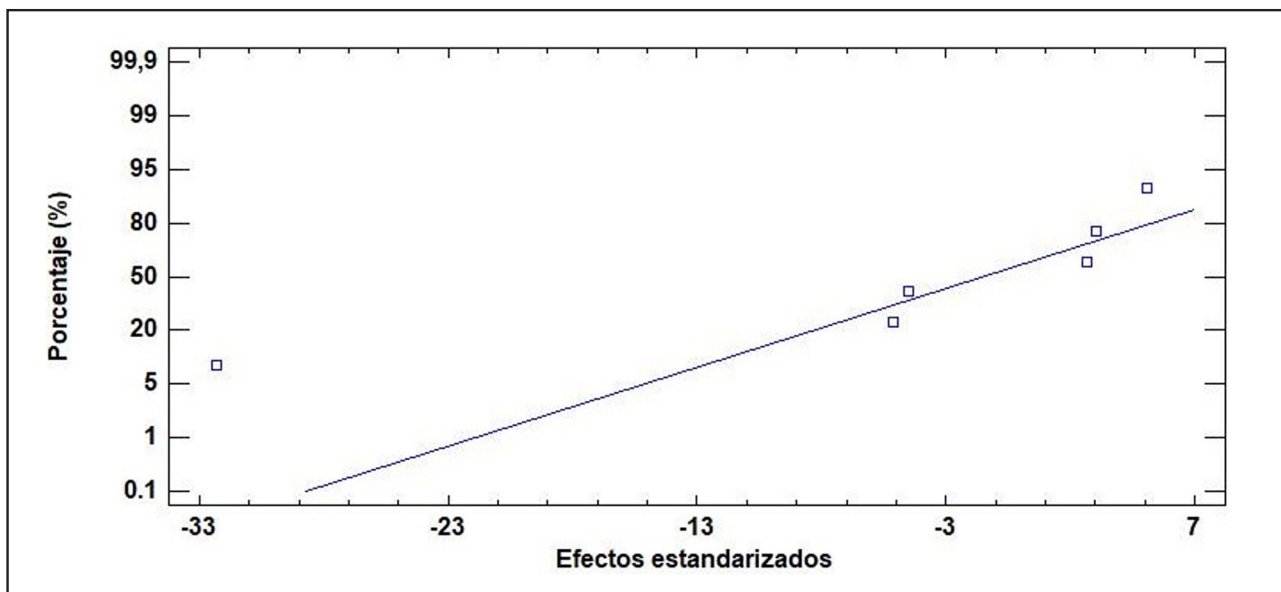
Modelo de regresión.

En la ecuación 15 se representa el modelo de regresión de segundo orden obtenido a través del ANOVA. Este modelo fue validado con el fin de verificar los supuestos

de normalidad (figura 3) y homocedasticidad (figura 4). Adicionalmente, se estudió la adecuabilidad del mismo en la representación del porcentaje de remoción de la DQO.

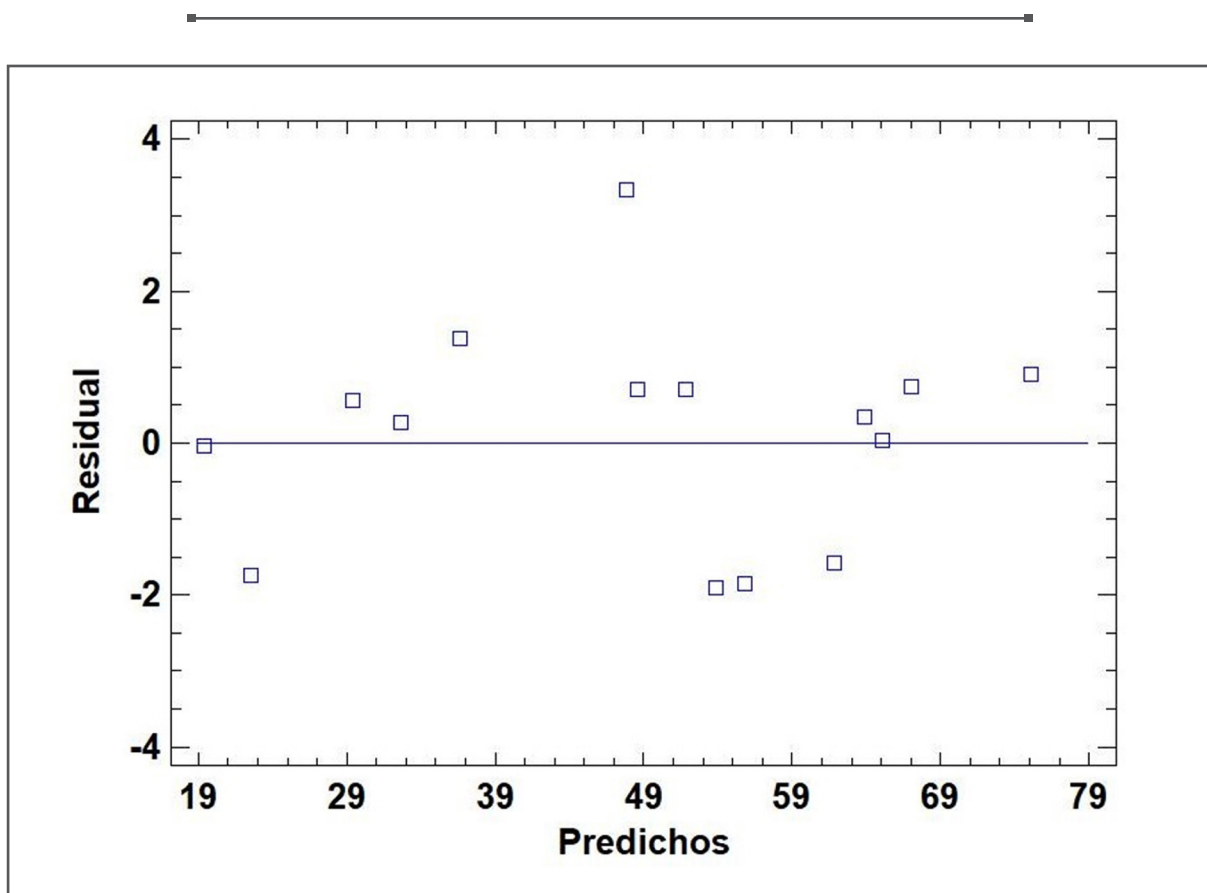
Ecuación 15	Remoción de DQO (%)	$= 47,3583 + 2,02121 [\text{Fe}] - 6,65429 \text{pH}$ $+ 0,07645533 [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,0393308 [\text{Fe}]^2$ $+ 0,00231429 \text{pH} * [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,0000794182 [\text{H}_2\text{O}_2]^2$
-------------	---------------------	---

Figura 3. Gráfico de probabilidad normal de los efectos estandarizados relativo a la remoción de DQO por medio del proceso sono-foto-Fenton.



Fuente: elaborada por los autores

Figura 4. Residuales vs. valores predichos para la remoción de DQO por medio del proceso sono-foto-Fenton.



Fuente: elaborada por los autores

En la tabla 4 se recogen los parámetros indicadores de la adecuabilidad del modelo de regresión construido.

Tabla 4. Parámetros indicadores de la adecuabilidad del modelo de regresión cuadrática obtenido relativo al porcentaje de remoción de DQO por medio del proceso sono-foto-Fenton.

Modelo	Transformación de la variable	Grados de libertad	Valor - P	Error estandarizado	R ²	R ² _{adj}
Remoción de DQO (%)	Ninguna	6	0,0000	1,88327	99,24	98,73

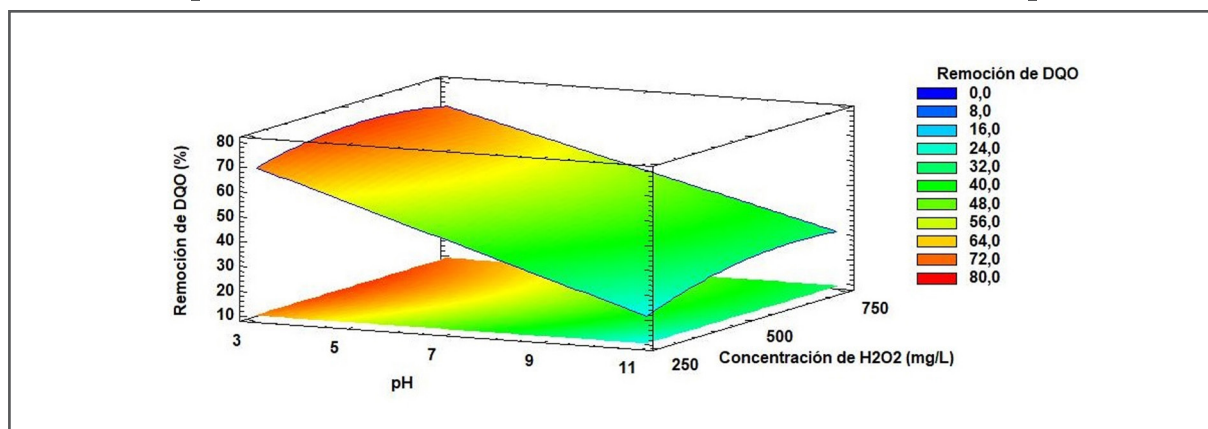
Fuente: elaborada por los autores

Superficie de respuesta y condiciones óptimas de operación.

Posteriormente, una vez construido y validado el modelo de regresión, con el fin de encontrar las condiciones óptimas de operación de las variables utilizadas (pH, concentración de H₂O₂ y concentración de Fe²⁺) que

permitieran maximizar el porcentaje de remoción de DQO de un agua residual procedente de una industria petroquímica, se elaboró la superficie de respuesta, la cual se ilustra en la figura 5.

Figura 5. Superficie de respuesta relativa a la remoción de DQO respecto del pH de la solución y de la concentración de H₂O₂. La concentración de Fe²⁺ se fijó a un valor de 25,70 mg/L.



Fuente: elaborada por los autores

Como puede observarse en la figura, se fijó uno de los parámetros evaluados (la concentración de Fe^{2+}) en su valor óptimo (25,70 mg/L). Este valor fue obtenido a partir de la realización del análisis multivariado del modelo de regresión obtenido. El valor óptimo del resto de variables analizadas fueron 3 unidades de pH y 525 mg/L de H_2O_2 .

DISCUSIÓN

En este trabajo se aplicó la RSM, a través de un CCD centrado en las caras, con el fin de obtener las condiciones óptimas de operación de algunos de los factores que afectan el proceso de oxidación sono-foto-Fenton, para su posterior comparación con las obtenidas por Shokri (2018), cuyo estudio se centró en la optimización de dichas variables por medio de un DOE factorial completo. En este sentido, al comparar la matriz experimental construida por el autor referido y la obtenida en el presente trabajo, puede observarse una reducción en el número de corridas al utilizar un CCD centrado en las caras, ya que se pasa de tener 27 a 16 corridas.

Influencia de las condiciones de operación en la eficiencia del proceso sono-foto-Fenton.

A partir de los grandes valores-F y pequeños valores-P (menores a 0,05, correspondientes a un 5 % de nivel de significancia o 95 % de intervalo de confianza) asociados encontrados al realizar el ANOVA (tabla 3), los factores principales y cuadráticos, así como los efectos de interacción de los mismos, significativos desde un punto de vista estadístico fueron la concentración de Fe^{2+} , el pH de la solución, la concentración de H_2O_2 , el cuadrado de estos dos últimos efectos principales y la interacción entre el pH de la solución y la concentración de H_2O_2 .

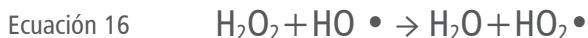
Así, según el análisis, se obtuvo que el pH tenía la mayor significancia en el proceso de remoción de la DQO por medio del sistema sono-foto-Fenton (valor-P = 0,0000), seguido del efecto de segundo orden por parte de los iones Fe^{2+} (valor-P = 0,0006), y del efecto principal del H_2O_2 (valor-P = 0,0007). A continuación, el efecto con mayor significancia fue el efecto de segundo orden generado por parte del H_2O_2 (valor-P = 0,0015), seguido del efecto de interacción entre el pH y la concentración de H_2O_2 (valor-P = 0,014) y el efecto principal de la concentración de Fe^{2+} (valor-P = 0,0249).

En la figura 2 se observa que el pH de la solución es altamente significativo dado el gran impacto que presenta sobre el porcentaje de remoción de DQO, a diferencia de la concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 . Esto explica desde un punto gráfico el alto valor-P asociado al efecto principal del pH. De hecho, en la figura se puede inferir que a mayor pH de la solución menor es la remoción de DQO, considerando el rango en el que el pH de la solución fue variado a lo largo de la experimentación realizada por Shokri (2018), el cual fue de 3 a 7 unidades de pH. Desde un punto de vista químico, este hecho puede ser explicado por la formación de hidróxidos de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$) a valores de pH superiores a 4, los cuales van a precipitar, de modo que la ocurrencia de las reacciones correspondientes a las ecuaciones 6-12 se ve limitada. De igual manera, es importante mencionar que para un valor de pH de 3 la producción de $\text{HO}\cdot$ en la solución de reacción es mayor que a valores de pH mayores (Mishra & Gogate, 2010).

Por otro lado, en la figura 2 se puede apreciar que a medida que aumenta la concentración de hierro, aumenta la eficiencia del proceso sono-foto-Fenton, hasta cierto punto, donde comienza a verse limitada para altos niveles de concentración de Fe^{2+} . Una situación similar sucede con la concentración de H_2O_2 . Estos hechos explican que

los efectos cuadráticos de estos dos parámetros sean significativos. Una baja concentración de iones ferrosos hace que la producción de $\text{HO}\cdot$ no sea tan alta, de modo que al aumentar la misma, lo hace también la cantidad de estas especies radicalarias producidas. Sin embargo, cuando la concentración de Fe^{2+} es demasiado alta, puede suceder que a pesar de que se forme una alta cantidad de $\text{HO}\cdot$, éstos se recombinan entre sí (ecuación 4), disminuyendo de este modo el poder de oxidación del sistema (Malvestiti, Fagnani, Simão, & Dantas, 2019). Asimismo, a altas concentraciones de Fe^{2+} , éste ión va a actuar como un filtro para la radiación utilizada, de modo que la regeneración de Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} , como se expresa en la ecuación 10, se ve ralentizada. Por otro lado, cabe destacar que se ha reportado que los iones de Fe(II) pueden también actuar como secuestradores de $\text{HO}\cdot$ cuando se encuentran en concentraciones particularmente altas.

En cuanto a la influencia de la concentración de agente oxidante sobre la eliminación de DQO, a partir de la figura 2, a medida que ésta aumenta, lo hace también la capacidad de oxidación del sistema, debido a que existe mayor número de moléculas de H_2O_2 a ser fotolizadas (ecuación 13) y a intervenir en el proceso de generación de $\text{HO}\cdot$ mediante su reacción con iones de hierro (ecuaciones 6-8). Sin embargo, a altas concentraciones de H_2O_2 , se favorecen las reacciones donde se produce el efecto de barrido de los nuevos $\text{HO}\cdot$ formados por parte del H_2O_2 (ecuación 16) (Rubio-Clemente et al., 2014).



Asimismo, es importante mencionar que las reacciones secundarias correspondientes a las ecuaciones 4 y 5 pueden tener lugar cuando se utilizan altas cantidades de Fe^{2+} y H_2O_2 .

Resultados similares en cuanto a la influencia de los efectos principales del pH, concentración de H_2O_2 y concentración de Fe^{2+} fueron también encontrados por Shokri (2018).

Validación y adecuabilidad del modelo de regresión.

La significancia del modelo de regresión de segundo orden obtenido (ecuación 15) fue evaluada. Se observó que el modelo era estadísticamente significativo, ya que el valor-P de la regresión fue de 0,0000. Por otro lado, el coeficiente de correlación (R^2) indicó que un 99,24 % de la variabilidad en la eficiencia de la remoción de DQO era explicada por el modelo. Es importante destacar que $R^2 \geq 80$ % son considerados como deseables (Amani-Ghadim, Aber, Olad, & Ashassi-Sorkhabi, 2013), ya que R^2 superiores o iguales a este valor permiten explicar una alta variabilidad de la variable respuesta estudiada en cada caso. Por su parte, el coeficiente de correlación ajustado (R^2_{adj}), el cual nos permite comparar varios modelos de regresión con diferentes grados de libertad, fue de 98,73 %, como se relaciona en la tabla 4. Los resultados obtenidos en cuanto a los coeficientes de correlación fueron ligeramente superiores a los alcanzados por Shokri (2018).

Además de estos criterios utilizados para determinar la adecuabilidad del modelo de regresión obtenido, se evaluó el supuesto de normalidad. Para ello, en primer lugar, se construyó la figura 3, donde se representan los residuales vs. el porcentaje de remoción de la DQO. En la figura se observa que la mayoría de los puntos se ajusta a la línea recta; sin embargo, el punto más extremo a la izquierda parece no hacerlo. En este sentido, desde un punto de vista gráfico no es claro si los datos obtenidos

por Shokri (2018) siguen una distribución normal. Con el fin de comprobar la hipótesis de normalidad, se llevó a cabo la prueba de Shapiro-Wilk, obteniendo un valor-P superior a 0,05 (0,402213), lo cual es indicativo de que el modelo de regresión de segundo orden obtenido cumple la suposición de normalidad. De igual manera, se examinó la suposición de homocedasticidad (figura 4); debido a que se observa que no existen ningún patrón definido relativo a la distribución de los datos, puede deducirse que el modelo polinomial de segundo orden construido cumple también este supuesto.

Análisis de la superficie de respuesta y determinación de las condiciones óptimas de operación del proceso sono-foto-Fenton.

Una vez verificado que el modelo de regresión cuadrático obtenido es capaz de explicar la variabilidad de los datos utilizados para su construcción, los cuales fueron tomados del trabajo realizado por Shokri (2018), se procedió a determinar las condiciones óptimas de operación.

Cabe destacar que en la figura 2 sobre los efectos principales se muestra que los valores mayores de remoción de DQO se obtienen para un valor de pH de 3 y una concentración de H_2O_2 y de Fe^{2+} cercana a los valores intermedios de los rangos de concentraciones utilizados. Esta misma inferencia puede obtenerse de la superficie de respuesta mostrada en la figura 5.

Utilizando un CCD centrado en las caras, y a partir del modelo de regresión representado por la ecuación 15, las condiciones óptimas obtenidas fueron 3 unidades de pH, 25,70 mg/L de Fe^{2+} y 525 mg/L de H_2O_2 . Comparando estas condiciones óptimas con las alcanzadas por Shokri (2018), se observan resultados similares (3 unidades de pH, 500 mg/L de H_2O_2 y 24 mg/L de Fe^{2+}), siendo

exactamente el mismo para el factor pH. Con el fin de verificar las pequeñas diferencias encontradas, se llevó a cabo un DOE factorial completo, simulando las condiciones realizadas por Shokri (2018). Los resultados obtenidos, se aproximaron más a los obtenidos mediante el uso de un CCD centrado en las caras que los reportados por los autores referidos. En este sentido, se demuestra que utilizando DOEs más eficientes en lo que se refiere a número de corridas experimentales, se llegan a condiciones de operación óptimas similares incurriendo en menores costos experimentales y analíticos.

CONCLUSIONES

Mediante el uso de un diseño central compuesto centrado en las caras se demostró la obtención de condiciones de operación óptimas similares a las reportadas por Shokri (2018) quienes utilizaron un DOE factorial completo. En este sentido, se prueba la importancia de llevar a cabo diseños de experimentos que nos permiten optimizar sistemas, como el POA sono-foto-Fenton aplicado para la remoción de la DQO de un agua residual procedente de una industria petroquímica, usando un reducido número de corridas experimentales, lo cual se traduce en la reducción de costos tanto económicos como en tiempos de experimentación y de análisis de la variable respuesta.

El modelo de regresión cuadrático utilizado permitió, de igual manera, analizar la influencia de cada uno de los factores considerados (pH de la solución de reacción y la concentración de agente promotor y oxidante) en el sistema de oxidación tomado como base. Si bien, se propone tener en cuenta otras variables de gran influencia en el poder de oxidación del mismo, tales como la frecuencia y la potencia a la que se generan las ondas de ultrasonido. De igual manera, se recomienda realizar experimentaciones adicionales utilizando radiación con mayor longitud de onda, debido a que dado que la lámpara de Hg de baja presión emite

fundamentalmente radiación a 254 nm, se ve potenciado el efecto de fotólisis de H_2O_2 en detrimento del proceso de regeneración de los iones ferrosos a través del sistema foto-Fenton. De hecho, según varios estudios

publicados en la literatura, el proceso foto-Fenton puede tener lugar bajo radiación solar, lo cual abarataría los costos de operación asociados.

REFERENCIAS

- Alimi, O.S., Farnier-Budarz, J., Hernandez, L.M., & Tufenkji, N. (2018). Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport. *Environmental Science & Technology*, 52(4), 1704-1724.
- Amani-Ghadim, A.R., Aber, S., Olad, A., & Ashassi-Sorkhabi, H. (2013). Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 64, 68-78.
- Aslam, M., Ismail, I.M., Salah, N., Chandrasekaran, S., Qamar, M.T., & Hameed, A. (2015). Evaluation of sunlight induced structural changes and their effect on the photocatalytic activity of V_2O_5 for the degradation of phenols. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 127-135.
- Ayodele, O.B., Lim, J.K., & Hameed, B.H. (2012). Degradation of phenol in photo-Fenton process by phosphoric acid modified kaolin supported ferric-oxalate catalyst: optimization and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal*, 197, 181-192.
- Boczkaj, G., & Fernandes, A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608-633.
- Dükkancı, M., Vinatoru, M., & Mason, T.J. (2014). The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: effects of Fenton type reagents and UV light. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(2), 846-853.
- Exposito-Rodriguez, M., Laissue, P.P., Yvon-Durocher, G., Smirnoff, N., & Mullineaux, P. M. (2017). Photosynthesis-dependent H_2O_2 transfer from chloroplasts to nuclei provides a high-light signalling mechanism. *Nature Communications*, 8(1), 1-11.
- Ferreira, S.L., Lemos, V.A., de Carvalho, V.S., da Silva, E.G., Queiroz, A.F., Felix, C.S., Silva, D.L.F., ..., & Oliveira, R.V. (2018). Multivariate optimization techniques in analytical chemistry-an overview. *Microchemical Journal*, 140, 176-182.

- Fu, S.Y., Lauke, B., & Mai, Y.W. (2019). *Science and Engineering of Short Fibre-reinforced Polymer Composites*. Woodhead Publishing.
- Gajol, M., Przyjazny, A., & Boczkaj, G. (2018). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation—a review. *Chemical Engineering Journal*, 338, 599-627.
- Harichandran, G., & Prasad, S. (2016). SonoFenton degradation of an azo dye, Direct Red. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 178-185.
- Hassani, A., Karaca, C., Karaca, S., Khataee, A., Açışlı, Ö., & Yılmaz, B. (2018). Enhanced removal of basic violet 10 by heterogeneous sono-Fenton process using magnetite nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 42, 390-402.
- Jiménez, S., Andreozzi, M., Micó, M.M., Álvarez, M.G., & Contreras, S. (2019). Produced water treatment by advanced oxidation processes. *Science of the Total Environment*, 666, 12-21.
- Litter, M., & Quici, N. (2010). Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Recent Patents on Engineering*, 4(3), 217-241.
- Malvestiti, J.A., Fagnani, E., Simão, D., & Dantas, R.F. (2019). Optimization of UV/H₂O₂ and ozone wastewater treatment by the experimental design methodology. *Environmental Technology*, 40(15), 1910-1922.
- Mishra, K.P., & Gogate, P.R. (2010). Intensification of degradation of Rhodamine B using hydrodynamic cavitation in the presence of additives. *Separation and Purification Technology*, 75(3), 385-391.
- Montgomery, D.C. (2013). *Montgomery Design and Analysis of Experiments Eighth Edition*. Arizona State University.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., & Anderson-Cook, C.M. (2016). *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. John Wiley & Sons.
- Nwabueze, T.U. (2010). Basic steps in adapting response surface methodology as mathematical modelling for bioprocess optimisation in the food systems. *International Journal of Food Science & Technology*, 45(9), 1768-1776.
- Razavi, S.M.R., & Miri, T. (2015). A real petroleum refinery wastewater treatment using hollow fiber membrane bioreactor (HF-MBR). *Journal of Water Process Engineering*, 8, 136-141.

- Schäfer, H., & Chatenet, M. (2018). Steel: the resurrection of a forgotten water-splitting catalyst. *ACS Energy Letters*, 3(3), 574-591.
- Shaykhi, Z.M., & Zinatizadeh, A.A.L. (2014). Statistical modeling of photocatalytic degradation of synthetic amoxicillin wastewater (SAW) in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor using response surface methodology (RSM). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1717-1726.
- Shokri, A. (2015). Degradation of 2-nitrophenol from petrochemical wastewater by ozone. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88(12), 2038-2043.
- Shokri, A. (2018). Application of Sono-photo-Fenton process for degradation of phenol derivatives in petrochemical wastewater using full factorial design of experiment. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9(4), 295-303.
- Suárez-Escobar, A., Pataquiva-Mateus, A., & López-Vasquez, A. (2016). Electrocoagulation—photocatalytic process for the treatment of lithographic wastewater. Optimization using response surface methodology (RSM) and kinetic study. *Catalysis Today*, 266, 120-125.
- Tak, B.Y., Tak, B.S., Kim, Y.J., Park, Y.J., Yoon, Y.H., & Min, G.H. (2015). Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: application of Box-Behnken design (BBD). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 307-315.
- Vaishnave, P., Kumar, A., Ameta, R., Punjabi, P.B., & Ameta, S.C. (2014). Photo oxidative degradation of azure-B by sono-photo-Fenton and photo-Fenton reagents. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(6), 981-985.
- Wang, Z., Thuy, G.N.S.T., Srivastava, V., Ambat, I., & Sillanpää, M. (2019). Photocatalytic degradation of an artificial sweetener (Acesulfame-K) from synthetic wastewater under UV-LED controlled illumination. *Process Safety and Environmental Protection*, 123, 206-214.
- Yehia, F.Z., Eshaq, G., Rabie, A.M., Mady, A.H., & ElMetwally, A.E. (2015). Phenol degradation by advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24(1), 13-18.