

## Optimización del tratamiento del licor negro y la vinaza por medio de Foto-Fenton

Elizabeth M. Pérez-Pérez, Elisa Araujo y Antonio J. Rodríguez-Malaver

**Resumen.** La purificación de aguas residuales provenientes de procesos industriales es un problema de interés mundial, debido a las cantidades restringidas de agua potable y los altos costos de la purificación. Las propiedades contaminantes de ciertas aguas residuales son atribuidas a su toxicidad y al carácter inhibitorio de la digestión anaeróbica. Por estas razones es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de las altamente contaminantes aguas residuales de la industria de la pulpa y el papel (licor negro, LN) y de la industria destilera (vinaza). En este trabajo se llevó a cabo la estandarización del tratamiento por foto-Fenton para el LN y la vinaza. Se encontró que las condiciones óptimas para el tratamiento de la vinaza fueron 1.5 M de peróxido de hidrógeno y 15 mM de Fe(II), bajo luz UV, a un pH inicial de 3.0; mientras que para el LN fueron 1 M de peróxido de hidrógeno and 3 mM de Fe(II), bajo luz UV y a un pH inicial de 9.0. Bajo estas condiciones se logró una disminución del contenido de fenoles, la DQO y el color de 90, 70 y 65% respectivamente, para las muestras de vinaza; mientras que para el LN los porcentajes encontrados fueron de 35, 25 y 32% para el contenido de fenoles, DQO y color, respectivamente.

**Palabras clave.** Licor Negro. Vinaza. Procesos de oxidación avanzada. Foto-Fenton. Peróxido de hidrógeno. Aguas residuales.

### Standardization of photo-Fenton process for the treatment of vinasse and BL

**Abstract.** The purification of wastewaters from industrial processes is a problem of worldwide interest, due to the restricted quantities of available water and the high cost of purification installations. Polluting properties of some industrial wastewaters are attributed to the toxicity and inhibitory character of their phenol content to anaerobic digestion. For these reasons, it is necessary to develop new technologies for the treatment of highly polluting waters from pulp and paper industry (black liquors, BL) and distillery industry (vinasses). In this work, the standardization of photo-Fenton process for the treatment of vinasse and BL samples was carried out. It was found that the optimal conditions for vinasse treatment were 1.5 M hydrogen peroxide and 15 mM Fe(II), under UV-light, and initial pH of 3.0, whereas for BL treatment were 1 M hydrogen peroxide and 3 mM Fe(II) under UV-light and initial pH of 9.0. When the treatment of vinasse and BL samples was carried out at the optimum conditions, there was a reduction in phenol concentration, COD and color removal of 90%, 70% and 65% respectively, in vinasse samples, while BL samples showed percent removal of 35%, 25% and 32% to phenol concentration, COD and color removal, respectively.

**Key words.** Advanced oxidation processes. Black liquor. Vinasse. Photo-Fenton. Hydrogen peroxide. Wastewaters.

## Introducción

La rápida industrialización y la contaminación de las fuentes de agua han recibido gran atención en las últimas décadas, debido a la gran cantidad de aguas residuales que los procesos industriales generan (Lalov *et al.* 2000). Las propiedades contaminantes de las aguas residuales han sido atribuidas frecuentemente a su alto contenido de grupos fenólicos tóxicos (Hamdi 1992), ya que estos compuestos son inhibidores de la digestión anaerobia (González *et al.* 1990). De este modo, las aguas residuales provenientes de la destilación de alcohol y del procesamiento de la pulpa y el papel contienen cantidades importantes de estos compuestos fenólicos (De Hereida *et al.* 2001).

La industria de la pulpa y el papel es una de las más contaminantes, debido a la gran cantidad y variedad de desechos que produce, entre ellos: partículas de madera, sustancias que incrementan la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), compuestos coloreados, carcinogénicos y volátiles, y enormes cantidades de licor negro (LN) (Sarkanen 1997). El LN, nombre atribuido gracias a su coloración oscura, está formado por materia orgánica, producto de la degradación de la lignina, y materia inorgánica, principalmente NaOH y Na<sub>2</sub>S (Sarkanen 1997). El LN es usualmente quemado o recuperado químicamente, pero actualmente se están desarrollando procesos que permitan recuperarlo disminuyendo el daño que causa a la biósfera (Mehna *et al.* 1995).

Por otra parte, las características de la vinaza dependen básicamente del material utilizado para la generación del etanol, entre los que se encuentran melaza, azúcares de frutas, cereales (trigo, arroz, maíz, etc.), cereal de malta, etc. (Lugo *et al.* 2001). La vinaza es un agua residual altamente coloreada, lo que dificulta su tratamiento por medio de los procesos biológicos convencionales, tales como lodos activados o lagunas anaerobias (Fitzgibbon *et al.* 1995). Además, debido a que la vinaza posee una alta demanda química de oxígeno (DQO) y un alto contenido de nitrógeno inorgánico, su disposición en cuerpos de agua puede acelerar la eutrofización, incrementando el contenido de algas y microorganismos, lo que impide la entrada de la luz solar (Fitzgibbon *et al.* 1995). Sus compuestos coloreados (melanoidinas) también reducen la penetración de la luz solar en los cuerpos de agua, disminuyendo la actividad fotosintética y la concentración de oxígeno disuelto. Su disposición en los suelos es igualmente dañina, causando una disminución en la alcalinidad y en el contenido de manganeso, lo que inhibe la germinación de las semillas y disminuye la capa vegetal (Kannabiran y Pragasam 1993).

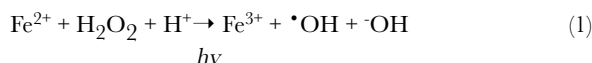
Normalmente, las aguas contaminadas pueden ser procesadas eficientemente por medio de tratamientos biológicos y/o químicos convencionales. Sin embargo, en algunos casos, como el de la vinaza y el LN, estos procedimientos son inadecuados para alcanzar los grados de pureza requeridos por las legislaciones vigentes. En estos casos, los países desarrollados han recurrido al uso de procedimientos de oxidación denominados “procesos de oxidación avanzada” (POAs), los cuales son muy poco

conocidos y desarrollados en Latinoamérica. La mayoría de los POAs pueden ser usados para la remediación y destoxificación de aguas residuales, y pueden ser combinados con procedimientos convencionales (Water Treatment Handbook Degremont 1991).

Los POAs se basan en procesos físico-químicos que son capaces de producir cambios importantes en la estructura química de los agentes contaminantes. El concepto fue establecido por primera vez por Glaze *et al.* (1987) quien definió a los POAs como procesos que involucran la generación transitoria y el uso de poderosas especies de radicales libres, principalmente el radical hidroxilo ( $\bullet\text{HO}$ ). Este radical puede ser generado por medio de procesos fotoquímicos (incluyendo luz solar), y tiene una alta efectividad en la oxidación de la materia orgánica.

Los POAs han sido ampliamente estudiados debido al interés de utilizarlos en la destrucción de la materia orgánica de diferentes residuos contaminantes (De Laet *et al.* 1999). La reacción, en ausencia de luz, del  $\text{H}_2\text{O}_2$  con sales de hierro (conocido como reacción de Fenton) y la reacción de Fenton foto-asistida, son fuentes del radical hidroxilo, y su capacidad de ser utilizados en la degradación de agentes contaminantes ha sido objeto de numerosos estudios en la última década (Kim y Vogelpohl 1998, De Laet *et al.* 1999, Kang *et al.* 2000, Ghaly *et al.* 2001, Kang *et al.* 2002).

Para el tratamiento de agentes contaminantes tales como compuestos aromáticos clorados y compuestos fenólicos se han usado POAs diferentes a la reacción de Fenton. La reacción de Fenton fue descubierta hace aproximadamente 100 años, pero su aplicación como proceso para la destrucción de compuestos tóxicos orgánicos es mucho más reciente (Huang *et al.* 1993). La reacción de Fenton produce la disociación del oxidante y la formación del altamente reactivo radical hidroxilo, el cual ataca y destruye los contaminantes orgánicos (Neyens y Baeyens 2003), y requiere cantidades estequiométricas de  $\text{Fe}^{2+}$  (Huston y Pignatello 1999) (Ecuación 1). La reacción de Fenton puede ser más eficiente por medio de la foto-reducción de uno de sus productos, el  $\text{Fe}^{3+}$ , en la región UV del espectro de la luz, en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de acuerdo a la ecuación 2 (Huston y Pignatello 1999).



Tal proceso combinado (Ecuaciones 1 y 2) es conocido como el proceso de foto-Fenton. Esta reacción es óptima a pH 2.8, donde aproximadamente la mitad del  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra presente como el ion  $\text{Fe}^{2+}$  y la otra mitad como el ion  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , la especie fotoactiva. A valores de pH inferiores, la concentración del ion  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  decrece significativamente, y a valores superiores, el  $\text{Fe}^{3+}$  precipita como oxihidróxido (Huston y Pignatello 1999). Se han llevado a cabo muchas investigaciones acerca del uso de foto-Fenton como método para el tratamiento de aguas residuales (Krutzler y Bauer

1999, Wu *et al.* 1999, Rodríguez *et al.* 2000, Chen *et al.* 2001, Rodríguez *et al.* 2002, Gernjak *et al.* 2003, Galvao *et al.* 2006, de Oliveira *et al.* 2007, Xu *et al.* 2007), y otra variedad de contaminantes del suelo tales como TNT (Yardin y Chiron 2006), aguas provenientes de refinerías petroleras (Coelho *et al.* 2006), y explosivos (Liou *et al.* 2003).

En este trabajo se llevó a cabo la estandarización del proceso de foto-Fenton para el tratamiento de la vinaza y el LN, aguas residuales con un alto contenido de material orgánica, grupos fenólicos y altamente tóxicas, determinando las condiciones óptimas para su aplicación como las concentraciones de reactivos, el pH inicial de las muestras a ser tratadas, y el tipo de fuente de irradiación (luz visible o UV).

## Materiales y Métodos

### Muestras

#### Licor Negro (LN)

Las muestras de LN al 10% (p/v) de sólidos disueltos provienen de la fábrica de Smurfit-Mocapel, ubicada en la carretera de San Felipe-Morón (Estado Yaracuy, Venezuela). En esta fábrica, en la actualidad, el proceso de extracción de la pulpa se basa en el proceso kraft y la fuente vegetal es el pino caribe, un árbol de la clase de las coníferas, familia Pinacea, género *Pinus* y especie *caribea*. La fábrica reportó que las muestras de LN contenían 10% (p/v) de sólidos disueltos. Las muestras de LN estaban compuestas esencialmente por materia orgánica. El contenido orgánico estaba formado por lignina kraft al 8,21% (p/v). Los parámetros físico-químicos del LN se muestran en la Tabla 1.

#### Vinaza

Las muestras de vinaza se obtuvieron a partir de Destilería Campo Elías (Estado Mérida, Venezuela), una industria que utiliza melaza de caña como materia prima para la producción de etanol y genera vinaza como agua residual. Las muestras se tomaron de un contenedor que recibe vinaza caliente (70 °C), fue embotellada y mantenida en refrigeración (4 °C). La vinaza contiene agua y una gran cantidad de minerales y materia orgánica. Los parámetros físico-químicos de la vinaza se muestran en la Tabla 1.

### Procedimientos analíticos

#### Determinación del contenido de fenoles

El contenido de total de fenoles fue determinado por espectrofotometría a 765 nm, utilizando el reactivo de Folin-Ciocalteu (Sigma, EE.UU.). En resumen, a una muestra de 250  $\mu$ l pura o diluida, se le agregaron 1,25 ml del reactivo de Folin-Ciocalteu (diluido 1/10). Esta mezcla fue agitada y se incubó durante 3 min a temperatura ambiente

(TA). A continuación, se añadió 1 ml de carbonato de sodio 7% (p/v) y se agitó vigorosamente. Fue registrada la absorbancia a 765 nm, después de 2 h de incubación a TA, contra un blanco preparado con agua. La concentración total de fenoles se determinó mediante una curva de calibración utilizando fenol puro como estándar. Para ello, la solución madre de fenol se preparó a 2 g l<sup>-1</sup>, a partir de la cual se prepararon diluciones de 10, 20, 50, 100 y 200 mg l<sup>-1</sup>.

### **Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)**

Con el fin de determinar la DQO de la vinaza y el LN a 2,5 ml de muestra se le añadieron 1,5 ml de la solución de digestión (25 mM de dicromato de potasio y 100 mM de sulfato de mercurio) y 3,5 ml de ácido sulfúrico con 32 mM de sulfato de plata. Las muestras se incubaron durante 2 horas a 150 °C en un reactor COD HACH (modelo 45600) y se midió la absorbancia a 600 nm en el Espectrofotómetro HACH (Modelo DR/2500). Para calcular la DQO (mg l<sup>-1</sup>) se realizó una curva de calibración utilizando biftalato de potasio como estándar a concentraciones de 100, 200, 400, 600 y 900 mg l<sup>-1</sup>. Antes de determinar la DQO, fue necesario eliminar el peróxido de hidrógeno presente en la muestra, añadiendo 10 mg de óxido de manganeso, incubándolas por 15-20 min y filtrándolas a través de un filtro Millipore de 0.22 m.

### **Determinación de la remoción de color**

La remoción de color fue determinada por el método descrito por Livernoche *et al.* (1983). Cada muestra fue diluida en tampón tetraborato de sodio 20 mM (pH 9.1). La muestra diluida fue centrifugada a 3,000xg por 10 min. Finalmente, fue medida la absorbancia a 440 nm, y se determinó la remoción de color de acuerdo a la ecuación:

$$\% \text{ Remoción color} = \frac{(\text{D.O.}_{440} \text{ Muestra sin tratamiento} - \text{D.O.}_{440} \text{ Muestra tratada}) \times 100\%}{\text{D.O.}_{440} \text{ Muestra sin tratamiento}}$$

## **Estandarización del proceso de foto-Fenton para la vinaza y el LN**

### **Determinación del efecto de la concentración de los reactivos en el proceso de foto-Fenton**

Con el fin de determinar el efecto de las concentraciones de reactivos en el proceso foto-Fenton, las muestras de vinaza fueron tratadas con las siguientes concentraciones del metal de transición: 0, 5, 10 y 15 mM, manteniendo constante la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 1 M. Posteriormente, se mantuvo constante la concentración del metal de transición a 10 mM, y se varió la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 0; 0,5; 1 y 1,5 M. Las muestras de LN (diluido ¼) recibieron el mismo tratamiento utilizando el 0, 1, 2 y 3

mM de metal, y 0; 0,25; 0,5 y 1 M de  $H_2O_2$ . El tratamiento se llevó a cabo durante 120 minutos bajo una luz ultravioleta continua usando una lámpara de 120 vatios y 325 nm. Después del tratamiento se determinaron la concentración de fenoles, la DQO y el porcentaje de remoción de color.

### **Determinación del pH inicial óptimo**

Con el fin de determinar el efecto del pH inicial de las muestras de vinaza y LN en el proceso de foto-Fenton, las muestras de vinaza fueron llevadas a pH de 3, 5 y 5.5 y las de LN a pH de 11, 9 y 6. Entonces se realizó el tratamiento de foto-Fenton, usando las concentraciones de reactivos determinadas en la sección anterior, durante 120 minutos con iluminación UV continua, usando una lámpara UV de 120 vatios y 325 nm. Después del tratamiento se determinaron la concentración de fenoles, la DQO y el porcentaje de remoción de color.

### **Determinación del tipo de irradiación (Luz UV o visible)**

Con el fin de determinar el efecto del tipo de radiación en el proceso de foto-Fenton, el tratamiento se realizó con las concentraciones de reactivo óptimas, iluminando de manera constante con una lámpara de luz blanca de 120 vatios y 600 nm o con una lámpara de luz UV de 120 vatios y 325 nm. El tratamiento se llevó a cabo durante 120 min. Después del tratamiento se determinaron la concentración de fenoles, la DQO y el porcentaje de remoción de color.

### **Análisis estadístico**

Cada experiencia fue llevada a cabo por lo menos tres veces. Los datos fueron analizados usando el Análisis de varianza de una sola vía (ANOVA) y el test de comparación múltiple Newman-Keuls (Graph PAD Prism package, version 2.01, GraphPad Software Incorporated).

## **Resultados**

### **Caracterización de las muestras de vinaza y LN**

Los parámetros físico-químicos de las muestras de vinaza y LN se resumen en la Tabla 1. Ambos efluentes exhibieron bajos valores de  $DBO_5$ , alta DQO y son muy coloreados (Tabla 1). La relación  $DBO_5/DQO$  ha sido utilizada por muchos autores como un índice de biodegradabilidad de las aguas residuales. La relación  $DBO_5/DQO$  fue de 0,23 y 0,02 para la vinaza y el LN, respectivamente, lo que indica que dichos efluentes son moderadamente y muy poco biodegradables (Rodríguez *et al.* 2000).

### **Efecto de la concentraciones iniciales de $H_2O_2$ y Fe(II)**

En las Figuras 1 y 2 se presenta el efecto de la concentración inicial de  $H_2O_2$  utilizada para el proceso de foto-Fenton en la concentración de fenoles, la DQO y la

remoción de color de las muestras de vinaza y LN, respectivamente. Como era de esperarse, a medida que se incrementa la concentración de  $H_2O_2$  decrecen cada uno de los parámetros antes mencionados. Para las muestras de vinaza, el máximo de remoción del contenido de fenoles y color fue obtenido a 1 M de  $H_2O_2$ , pero la DQO continuó disminuyendo hasta una concentración de  $H_2O_2$  de 1.5 M (Figura 1). En el caso del LN, se obtuvo un máximo de remoción de cada uno de los parámetros en estudio a una concentración de  $H_2O_2$  de 1.0 M (Figura 2).

En relación a la concentración de sulfato de hierro, en las Figuras 3 y 4 se muestran los porcentajes de remoción de fenoles, DQO y color de las muestras de vinaza y LN tratadas a una concentración constante de  $H_2O_2$  (1 M para la vinaza y 0.5 M para el LN) y a diferentes concentraciones iniciales de Fe(II). A medida que incrementa la concentración de sulfato ferroso se incrementan los porcentajes de remoción de fenoles, DQO y color, sin embargo, el color permanece constante a partir de una concentración de Fe(II) de 5 mM para las muestras de vinaza (Figura 3), mientras que para el LN el proceso no se detiene (Figura 4).

Tabla 1. Parámetros físico-químicos de las muestras de vinaza y LN. Media $\pm$ DE (n = 6). Los valores en la misma fila que comparten la misma letra no son estadísticamente diferentes de acuerdo a test de comparación múltiple de Newman-Keuls ( $p < 0.05$ ).

Parámetro	Vinaza	Licor Negro
pH	3.9 $\pm$ 0.3	12.5 $\pm$ 0.3
Densidad (g ml <sup>-1</sup> )	1.008 $\pm$ 0.001a	1.033 $\pm$ 0.001a
Fenoles (mg l <sup>-1</sup> )	5,245 $\pm$ 655	9,350 $\pm$ 655
DBO5 (mg l <sup>-1</sup> )	10,799 $\pm$ 327	1,866 $\pm$ 294
DQO (mg/l)	38,000-55,000 $\pm$ 718	75,000-110,000 $\pm$ 2,395
DBO <sub>5</sub> /DQO	0.23 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.00

### Determinación del pH inicial óptimo

En la Tabla 2 se muestran los porcentajes de remoción de fenoles, DQO y color de las muestras de vinaza y LN tratadas por medio de la reacción de foto-Fenton bajo luz UV a diferentes valores de pH inicial. Para las muestras de vinaza, se observó que en cuanto a la remoción de fenoles, el pH inicial no tiene ningún efecto significativo en el proceso de degradación, ya que para todos los valores de pH inicial el porcentaje de remoción de fenoles es similar (Tabla 2). Sin embargo, los mayores porcentajes de remoción de DQO y de color son alcanzados a un valor de pH inicial de 3 unidades, en comparación con el pH original de la vinaza. Para las muestras de LN, en todos los casos, los máximos porcentajes de remoción de todos los parámetros estudiados fueron alcanzados a un pH inicial de 9 unidades.

Tabla 2. Porcentajes de remoción de fenoles, DQO y color de las muestras de vinaza y LN tratadas con el proceso de foto-Fenton a diferentes valores de pH inicial.

Porcentajes de remoción de la vinaza (%)				Porcentajes de remoción del LN (%)			
pH inicial	Fenoles	Color	DQO	pH inicial	Fenoles	Color	DQO
3	73.1 ± 1.3a	49.4 ± 1.6	65.0 ± 1.1a	6	6.2 ± 1.0	14.4 ± 0.6	1.5 ± 0.1
4	79.8 ± 1.9	38.9 ± 0.9	48.9 ± 0.6	9	30.0 ± 1.5	27.6 ± 1.9	8.1 ± 0.3a
4,1	75.8 ± 1.8a	29.7 ± 0.4	62.3 ± 0.5a	11	22.2 ± 0.8	21.9 ± 1.4	7.3 ± 0.3a
5,5	72.6 ± 0.4a	23.2 ± 1.8	75.8 ± 1.8	12	14.7 ± 1.4	12.5 ± 0.8	6.8 ± 0.6a

Media±DE (n=9). Los valores en la misma columna que comparten la misma letra no son estadísticamente diferentes de acuerdo a test de comparación múltiple de Newman-Keuls ( $p < 0.05$ ). Para las muestras de vinaza, concentraciones de 1.5 M de  $H_2O_2$  y 0.015 M de sulfato ferroso. Para las muestras de LN, concentraciones de 1 M de  $H_2O_2$  y 0.002 de M sulfato ferroso. Tiempo de reacción, 120 min; irradiación con lámpara UV de 120 Watts y 325 nm.

### Determinación de la fuente de irradiación óptima (luz UV o visible)

En la Tabla 3 se muestran los porcentajes de remoción de fenoles, DQO y color de las muestras de vinaza y LN tratadas con foto-Fenton usando dos tipos de irradiación: luz visible y luz UV. Para las muestras de vinaza y LN, se obtiene los mayores porcentajes de remoción de los tres parámetros bajo estudio cuando las mismas son irradiadas con luz UV (Tabla 3).

Tabla 3. Porcentajes de remoción de fenoles, DQO y color de las muestras de vinaza y LN tratadas con el proceso de foto-Fenton utilizando diferentes tipos de irradiación.

Tipo de irradiación	Porcentaje de remoción (%)					
	Vinaza			Licor Negro		
	Fenoles	Color	DQO	Fenoles	Color	DQO
Luz UV	96.3 ± 1.5	62.7 ± 1.3	56.5 ± 1.1	14.7 ± 0.4	12.5 ± 0.3	7.8 ± 0.5
Luz visible	48.7 ± 0.9	31.9 ± 0.9	31.9 ± 0.6	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.8 ± 0.2

Media±DE (n=9). Los valores en la misma columna que comparten la misma letra no son estadísticamente diferentes de acuerdo a test de comparación múltiple de Newman-Keuls ( $p < 0.05$ ). Para las muestras de vinaza, concentraciones de 1.5 M de  $H_2O_2$  y 0.015 M de sulfato ferroso, pH inicial de 3. Para las muestras de LN, concentraciones de 1 M de  $H_2O_2$  y 0.002 de M sulfato ferroso, pH inicial de 9. Tiempo de reacción, 120 min; irradiación con lámpara UV de 120 Watts y 325 nm, o con una lámpara de luz visible de 120 Watts and 600 nm.



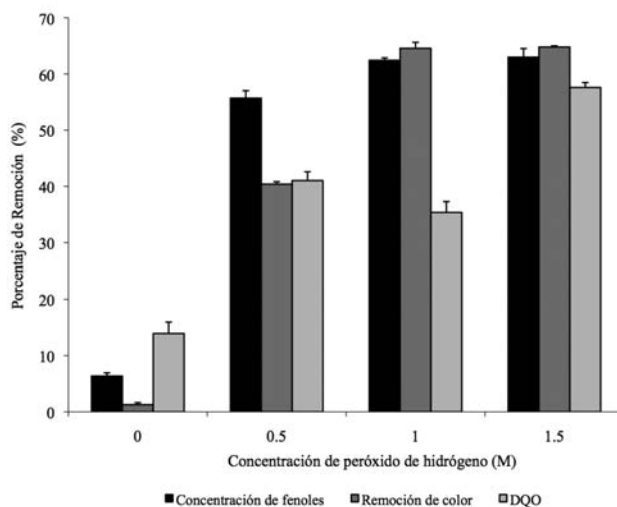


Figura 1. Porcentajes de remoción de fenoles, DQO y color de las muestras de vinaza tratadas con foto-Fenton usando diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno (0-1.5 M). El tiempo de reacción fue de 120 min, con una irradiación constante con una lámpara UV de 120 Watts y 325 nm; concentración de sulfato ferroso, 10 mM; pH inicial 4.1.

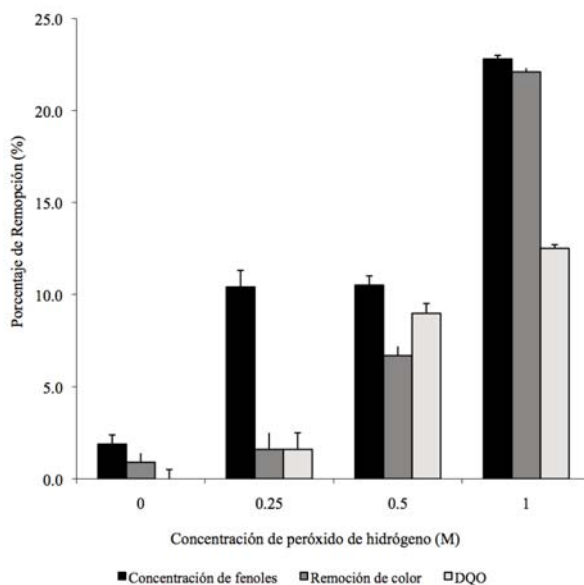


Figura 2. Porcentajes de remoción de fenoles, DQO y color de las muestras de LN tratadas con foto-Fenton usando diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno (0-1 M). El tiempo de reacción fue de 120 min, con una irradiación constante con una lámpara UV de 120 Watts y 325 nm; concentración de sulfato ferroso, 2 mM; pH inicial 12.0.

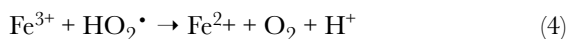
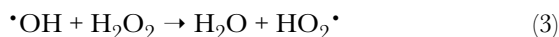
## Discusión

### Efecto de la concentraciones iniciales de $\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{Fe(II)}$

Se obtuvo que la concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  necesaria para alcanzar los mayores porcentajes de remoción de fenoles, color y DQO fue de 1.5 M para la vinaza (Figura 1), y 1.0 M para el LN (Figura 2). Estos resultados pueden ser explicados gracias a una producción adicional de radicales  $\bullet\text{OH}$ . En algunos casos, la adición de concentraciones extremadamente altas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{Fe(II)}$  puede causar la auto descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en oxígeno y agua, y la recombinación del radical  $\bullet\text{OH}$  (Ghaly *et al.* 2001). Adicionalmente, los radicales  $\bullet\text{OH}$  pueden reaccionar con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  contribuyendo con el secuestro del radicales libres (Buxton *et al.* 1988, Muruganandham y Swaminathan 2004). De acuerdo con lo mencionado anteriormente, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  debe ser agregado en concentraciones óptimas para obtener los mejores porcentajes de degradación. En el sistema usado en este trabajo para el tratamiento fotoquímico de la vinaza y el LN, parece ser que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  no se encuentra en exceso ya que el proceso de mineralización no se detiene, y se observa un continuo decrecimiento de la DQO de la vinaza (Figura 1), y en los tras parámetros estudiados en las muestras de LN (Figura 2).

En lo que se refiere a las concentraciones iniciales de sulfato ferroso, se encontró que la concentración óptima fue de 15 mM para las muestras de vinaza y 2 mM para las de LN, observándose un continuo proceso de mineralización de los efluentes en estudio (Figuras 3 y 4, respectivamente). Esto puede deberse a que a mayores concentraciones de  $\text{Fe(II)}$  puede producirse una mayor cantidad de radicales  $\bullet\text{OH}$  por medio de la reacción de Fenton (Ecuación 1), y los iones  $\text{Fe(III)}$  producidos son transformados nuevamente en  $\text{Fe(II)}$  gracias al proceso descrito en la ecuación 2 (Kang *et al.* 2000).

De acuerdo a los resultados presentados en este trabajo, los mayores porcentajes de remoción de color, fenoles y DQO para las muestras de vinaza son obtenidos con 1.5 y 0.015 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y sulfato ferroso, respectivamente. Mientras que para e LN, los mayores porcentajes de remoción son obtenidos con 1 y 0.002 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y sulfato ferroso, respectivamente. Esto da como resultado una relación  $[\text{Fe(II)}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  de 0.010 para la vinaza y 0.002 para LN, lo cual según Neyens y Baeyens (2003) es una relación  $[\text{Fe(II)}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  baja ( $\ll 1$ ). Se sabe que bajo estas condiciones, los radicales  $\bullet\text{OH}$  reaccionan con el exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produciendo el radical  $\text{HO}_2\bullet$  de acuerdo con la Ecuación (3); y el radical  $\text{HO}_2\bullet$  puede participar en reacciones de propagación reduciendo el ion férrico a ferroso (Ecuación 4), resultando en un consumo continuo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y en una mayor remoción de fenoles, DQO y color.



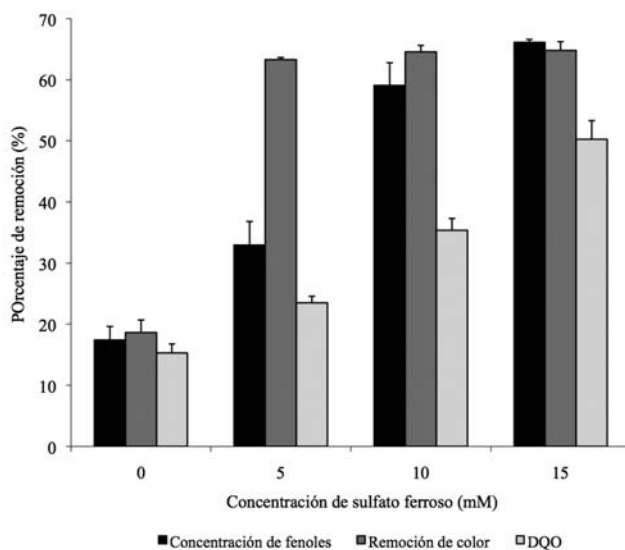


Figura 3. Porcentajes de remoción de fenoles, DQO y color de las muestras de vinaza tratadas con foto-Fenton usando diferentes concentraciones de sulfato ferroso (0-15 mM). El tiempo de reacción fue de 120 min, con una irradiación constante con una lámpara UV de 120 Watts y 325 nm; concentración de peróxido de hidrógeno, 1 M; pH inicial pH 4.1.

Las concentraciones de peróxido de hidrógeno y Fe(II) consideradas óptimas en este trabajo (1.5 M y 15 mM, para la vinaza; y 1 M y 2 mM, para LN, respectivamente) están de acuerdo con los resultados reportados por Martínez *et al.* (2003), quienes sugirieron que para aguas residuales con una elevada carga orgánica (DQO, 362.000 mg l<sup>-1</sup>) se necesitan concentraciones muy altas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe(II) (3 y 0.3 M, respectivamente).

### Determinación del pH inicial óptimo

En lo que se refiere al pH inicial de los efluentes a ser tratados, se puede observar en la Tabla 2 que el pH inicial óptimo para las muestras de vinaza es de 3 unidades, mientras que para el LN es de 9 unidades. Estos valores de pH se encuentran completamente de acuerdo a los presentados por Kang *et al.* (2000) y Ghaly *et al.* (2001), quienes reportaron que el pH inicial óptimo para la reacción de foto-Fenton fue de 3 unidades. El pH del efluente a ser tratado es un importante factor a ser considerado para obtener un efectivo proceso de oxidación por medio del reactivo de Fenton y el proceso de foto-Fenton (Lin y Peng 1995, Catalkaya y Kargi 2007, Hsing *et al.* 2007). El pH influencia la generación de radicales <sup>•</sup>OH y de este modo la eficiencia de oxidación. Se ha reportado que para valores de pH superiores a 4, el proceso de degradación decrece gracias a la precipitación del hierro en forma de hidróxidos, reduciendo

la transmisión de la radiación (Faust y Hoigne 1990, Ghaly *et al.* 2001, Hassan y Hawkyard 2002, Hsueh *et al.* 2005). En cuanto a la efectividad de la reacción de foto-Fenton a valores de pH inferiores a 3, se ha reportado que el proceso puede reducir compuestos refractarios y tóxicos de efluentes provenientes de la industria textilera (Maletzky y Bauer 1998, Kang *et al.* 1999) y pesticidas organofosforados (Doong y Chang 1998) a pH de 3.5 y 7, respectivamente. En otras palabras, el proceso de foto-Fenton puede remover agentes contaminantes bajo condiciones ácidas, neutras y básicas (Kang *et al.* 2000).

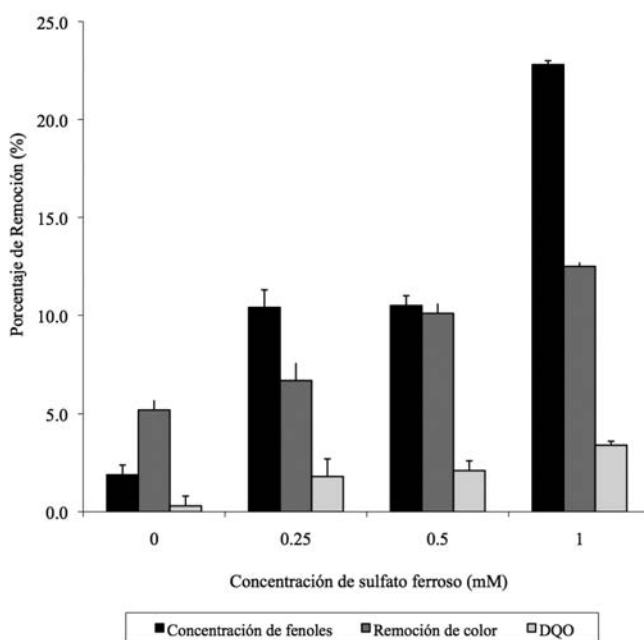
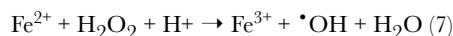
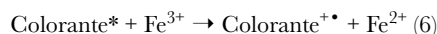


Figura 4 Porcentajes de remoción de fenoles, DQO y color de las muestras de LN tratadas con foto-Fenton usando diferentes concentraciones de sulfato ferroso sulfato ferroso (0-1 mM). El tiempo de reacción fue de 120 min, con una irradiación constante con una lámpara UV de 120 Watts y 325 nm; concentración de peróxido de hidrógeno 0.5 M; pH inicial 12.0.

### Determinación de la fuente de irradiación óptima (luz UV o visible

Tanto para las muestras de vinaza como las de LN, los mayores porcentajes de remoción de fenoles, color y DQO fueron obtenidos por medio de irradiación constante con luz UV, en comparación con luz visible (Tabla 3). En este sentido, se han llevado a cabo experimentos que buscan determinar el tipo de irradiación más adecuado para el proceso de foto-Fenton, especialmente en el caso de aguas residuales que contienen colorantes, los cuales son capaces de absorber la luz visible (Chen *et al.* 2001), reportándose que la luz visible promueve la destrucción de compuestos orgáni-

cos peligrosos en efluentes contentivos de compuestos nitrogenados (Rodríguez *et al.* 2002). Se han desarrollado diferentes modelos para explicar la ocurrencia del proceso de foto-Fenton bajo luz visible, considerándose que ocurre una transferencia de electrones intramolecular entre el agente contaminante activado y los iones Fe(III), regenerando los iones Fe(II) e incrementando la velocidad de la reacción (Chen *et al.* 2001), de acuerdo al mecanismo:



Los efectos observados con la irradiación con luz visible y luz UV fueron atribuidos a la regeneración del  $\text{Fe}^{2+}$  y a la generación de un compuesto llamado colorante $^{+\bullet}$ , que se puede hidrolizar o reaccionar con algunos oxidantes, tales como moléculas de oxígeno disueltas en la solución (Rahhal y Richter 1988, Colelough y Smith 1994, Wu *et al.* 1999).

En nuestro caso, el proceso de foto-Fenton en presencia de luz visible para el tratamiento de la vinaza y el LN, es poco eficiente posiblemente debido a que los compuestos presentes en estos efluentes no son capaces de absorber eficientemente este tipo de radiación, siendo el proceso más efectivo en presencia de luz UV, de acuerdo con las reacciones explicadas anteriormente. Es importante destacar que el proceso de absorción ocurrió parcialmente en las muestras de vinaza, mientras que el LN es casi nulo, posiblemente debido a la coloración más fuerte exhibida por las muestras de LN (Tabla 3).

Una vez más, el tratamiento de la vinaza a través del proceso de foto-Fenton, usando las condiciones óptimas determinadas en este trabajo, produjo porcentajes de remoción de 90, 70 y 65% en el contenido de fenoles, DQO y color, respectivamente. Por otro lado, en el caso del LN, se alcanzaron porcentajes de remoción de fenoles, DQO y color de 35, 25 y 32%, respectivamente.

En relación al tratamiento de la vinaza con el método de foto-Fenton, los resultados encontrados en este trabajo se encuentran de acuerdo a los reportados por Mosteo *et al.* (2006), quienes usaron el proceso de foto-Fenton en fase heterogénea para el tratamiento de aguas residuales de la industria destilera, alcanzando niveles de purificación superiores al 50% (medido como la cantidad de carbono orgánico total). En el trabajo mencionado, y según los resultados presentados en este trabajo, se presenta al proceso de foto-Fenton como una metodología alternativa para el tratamiento de aguas residuales de la industria destilera, los cuales son difíciles de tratar por medio de los procedimientos biológicos convencionales debido a que son estacionales y presentan variaciones de flujo sustanciales.

Por otra parte, el tratamiento de aguas residuales de la industria de la pulpa y el papel es un problema de interés mundial, debido a su alto contenido de agentes contaminantes y a su dificultad de tratamiento por medio de métodos biológicos y químicos convencionales. En el trabajo de Muñoz *et al.* (2006) se utilizaron diferentes POAs (fotocatálisis heterogénea media por  $\text{TiO}_2$ , fotocatálisis heterogénea media por  $\text{TiO}_2$  asistida por  $\text{H}_2\text{O}_2$ , fotocatálisis heterogénea media por  $\text{TiO}_2$  acoplada con Fenton, proceso de foto-Fenton, ozonación y ozonación acoplada con irradiación con luz UV) para remover el contenido de carbono orgánico total de un efluente proveniente de la industria del papel originario del proceso de blanqueo kraft. Los autores encontraron que la aplicación de todos los POAs seleccionados produjeron una disminución considerable del contenido de carbono orgánico total, encontrando variaciones en las eficiencias de cada método que dependían de la naturaleza del POA utilizado. En otro trabajo realizado por Catalkaya y Kargi (2007), fue tratado un efluente de la industria de la pulpa y el papel que contenía químicos tóxicos y con una DQO de  $1,354 \text{ mg l}^{-1}$ , por medio de diferentes POAs (peróxido de hidrógeno, reactivo de Fenton, UV, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , foto-Fenton y ozonación) en reactores a escala de laboratorio. Se encontraron reducciones significativas en el carbono orgánico total, color y halógenos orgánicos (AOX), siendo el proceso de foto-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ) el que produjo los mayores porcentajes de disminución de los parámetros en estudio. La DQO del LN usado en este trabajo se encontraba en el orden de  $110,000 \text{ mg l}^{-1}$ , siendo más difícil de tratar que los efluentes mencionados en los trabajos anteriores. A pesar de esto, ambos trabajos concuerdan en que el proceso de foto-Fenton es la aproximación más favorable para el tratamiento de este tipo de aguas residuales.

Actualmente, se están usando otras fuentes de energía alternativas para disminuir los costos de la implementación del proceso de foto-Fenton. Ejemplo de esto es el trabajo de Xu *et al.* (2007), quienes trataron un efluente proveniente de la industria del papel por medio del proceso de foto-Fenton solar, alcanzando valores de reducción del carbono orgánico total de hasta 60%. Los resultados indicaron que este proceso es efectivamente eficiente en la remoción de contaminantes en este tipo de efluentes.

En resumen, de acuerdo con los resultados presentados en este trabajo, los mayores porcentajes de remoción de fenoles, DQO y color para las muestras de vinaza fueron obtenidos a concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y sulfato ferroso de 1.5 M y 0.015 M, respectivamente, bajo irradiación constante con luz UV y a un pH inicial de 3.0. Para el LN, los mayores porcentajes de remoción de los parámetros en estudio se alcanzaron a concentraciones de 1 M y 0.003 de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y sulfato ferroso, respectivamente, bajo irradiación constante con luz UV y a un pH inicial de 9.0. Cuando las muestras de vinaza y LN se trataron en las condiciones óptimas determinadas en este trabajo se alcanzaron reducciones de 90, 70 y 65% de fenoles, DQO y color para las muestras de vinaza; y de 35, 25 y 32% para las muestras de LN. Se propone el uso de este tipo de tecnología para la purificación de este tipo de efluentes, aunque el proceso de foto-Fenton puede acoplarse con otros POAs o procesos biológicos para lograr mayores disminuciones de las sustancias contaminantes.

**Agradecimientos.** Queremos agradecer al CDCHT (ULA), al FONACIT, al Ministerio para el Poder Popular de Ciencia y Tecnología, y al Banco Mundial (Premio N° 2001001363) por el financiamiento del trabajo.

### Bibliografía.

- BUXTON, G. V., C. L. GREENSTOCK, W. P. HELMAN Y A. B. ROSS A. B. 1988. A critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O<sup>-</sup>) in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry* 17: 513-518.
- CATALKAYA, E. C. Y F. KARGI. 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 139: 244-253.
- CHEN, F., Y. XIE, J. HE Y J. ZHAO. 2001. Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 138: 139-146.
- COELHO, A., A. V. CASTRO, M. DEZOTTI Y G. L. SANT'ANNA. 2006. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 137: 178-184.
- COLELOUGH, N. Y J. R. L. SMITH. 1994. The photo-Fenton process. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 2: 1139.
- DE HEREIDA, J. B., J. TORREGROSA, J. R. DOMINGUEZ Y J. A. PERES, J. A. 2001. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere* 45: 85-90.
- DE LAAT, J., H. GALLARD, S. ANCELIN Y B. LEGUBE B. 1999. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, and Fe(II) or Fe(III) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere* 30: 79-92.
- DE OLIVEIRA, I. S., L. VIANA, C. VERONA, V. L. FALLAVENA, C. M. AZEVEDO Y M. PIRES. 2007. Alkydic resin wastewaters treatment by fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials* 14: 132-147.
- DOONG, R. A. Y W. H. CHANG. 1998. Photoassited iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide. *Chemosphere* 37: 2563-2572.
- FAUST, B. C. Y J. HOIGNE. 1990. Photocatalysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment* 24: 79-89.
- FITZGIBBON, F. J., P. NIGAM, D. SINGH Y R. MARCHANT. 1995. Biological treatment of distillery waste for pollution-remediation. *Journal of Basic Microbiology* 35: 293-301.
- GALVÃO S. A., A. L. MOTA, D. N. SILVA, J. E. MORAES, C. A. NASCIMENTO Y O. CHIAVONE-FILHO. 2006. Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. *Science of the Total Environment* 15: 42-49.
- GERNJAK, W., T. KRUTZLER, A. GLASER, S. MALATO, J. CACERES, R. BAUER Y A. R. FERNANDEZ-ALBA. 2003. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere* 50: 71-83.
- GHALY, M. Y., G. HARTEL, R. MAYER Y R. HASENEDER. 2001. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management* 21: 41-47.
- GLAZE, W. H., J. W. KANG Y D. H. CHAPIN. 1987. The Chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Technology* 9: 335-352.
- GONZALEZ, M. D., E. MORENO, J. QUEVEDO Y A. RAMOS. 1990. Studies on antibacterial activity of wastewaters from olive oil mills: inhibitory activity of phenolic and fatty acids. *Chemosphere* 20: 423-432.

- HAMDI, M. 1992. Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 37: 155-163.
- HASSAN, M. M. Y C. J. HAWKYARD. 2002. Decolourisation of aqueous dyes by sequential oxidation treatment with ozone and Fenton's reagent. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 77: 834-841.
- HSING, H. J., P. C. CHIANG, E. E. CHANG Y M. Y. CHEN. 2007. The decolorization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 141: 8-16.
- HSUEH, C. L., Y. H. HUANG, C. C. WANG Y C. Y. CHEN. 2005. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere* 58: 1409-1414.
- HUANG, C. P., C. DONG Y Z. TANG. 1993. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management* 13: 361-377.
- HUSTON, P. L. Y J. J. PIGNATELLO. 1999. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Research* 33: 1238-1246.
- KANG, S. F., C. H. LIAO Y H. P. HUNG. 1999. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. *Journal of Hazardous Materials B* 65: 17-333.
- KANG, S. K., C. H. LIAO Y S. T. PO. 2000. Decolorization of textile wastewaters by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere* 41: 1287-1294.
- KANG, S. F., C. H. LIAO Y M. C. CHEN. 2002. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewaters by the Fenton process. *Chemosphere* 46: 923-928.
- KANNABIRAN, D., Y F. PRAGASAM. 1993. Effect of distillery effluent on seed germination, seedling growth and pigment content of Bigna Mungo. Hepper. *Geobios* 20: 108-112.
- KIM, S.M. Y A. VOGELPOHL. 1998. Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton process. *Chemical Engineering & Technology* 21: 187-191.
- KRUTZLER, T. Y T. BAUER. 1999. Optimization of a photo-Fenton prototype reactor. *Chemosphere* 38: 2517-2532.
- LALOV, I. G., I. I. GUERGINOV, M. A. KRYS TEVA Y K. FARTSOV. 2000. Treatment of waste water from distilleries with chitosan. *Water Research* 34: 1503-1506.
- LIN, S. H. Y C. F. PENG. 1995. Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Environmental Science and Health A*. 30: 89-101.
- LIU, M. J., M. C. LU Y J. N. CHEN. 2003. Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes. *Water Research* 37: 3172-3179.
- LIVERNOCHE, D., L. JURASEK, M. DESROCHERS Y J. DORIKA. 1983. Removal of colour from kraft mill wastewaters with cultures of white-rot fungi and with immobilized mycelium of *Coriolus versicolor*. *Biotechnology and Bioengineering* 25: 2055-2065.
- LUGO, S., L. RENNOLA Y D. LUGO. 2001. Evaluación del tratamiento de las aguas residuales de una destilería mediante lodos activados. Tesis de pregrado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. pp. 23.
- MALETZKY, P. Y R. BAUER. 1998. The photo-Fenton method degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere* 37: 899-909.
- MARTÍNEZ, N. S., J. F. FERNÁNDEZ, X. F. SEGURA Y A. S. FERRER. 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials B* 101: 315-322.
- MEHNA, A., P. BAJPAI Y P. K. BAJPAI. 1995. Studies of decolorization of effluent from a small pulp mill utilizing agriresidues with *Trametes versicolor*. *Enzyme and Microbial Technology* 17: 18-22.



- MOSTEO, R., P. ORMAD, E. MOZAS, J. SARASA Y J. L. OVELLEIRO. 2006. Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process. *Water Research* 40: 1561-1568.
- MUNOZ, I., J. RIERADEVALL, F. TORRADES, J. PERAL Y X. DOMENECH. 2006. Environmental assessment of different advanced oxidation processes applied to a bleaching Kraft mill effluent. *Chemosphere* 62: 9-16.
- MURUGANANDHAM, M. Y M. SWAMINATHAN M. 2004. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes Pigments* 63: 315-321.
- NEYENS, E. Y J. BAEYENS. 2003. A review of classical Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 98: 33-50.
- RAHHAL, S. Y H. W. RICHTER. 1988. Treatment of dyes with Fenton process photo-assisted with visible light. *Journal of the American Chemical Society* 110: 3126-3125.
- RODRIGUEZ, M., A. KIRCHNER, S. CONTRERAS, E. CHAMARRO Y S. ESPUGAS, S. 2000. Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 133: 123-127.
- RODRIGUEZ, M., V. SARRIA, S. ESPULGAS Y C. PULGARIN. 2002. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 151: 129-135.
- SARKANEN, S. 1997. Progress Report Means for Producing 100% Kraft Lignin Based Biodegradable Plastics. University of Minnesota. pp. 45.
- WATER TREATMENT HANDBOOK DEGREMONT. 1991. 6a Edicion. Editorial Lavoisier Publishing, Paris. pp. 125.
- Wu, K., Y. Xie, J. Zhao y H. Hidaka. 1999. Photo-Fenton degradation of dye under visible light irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 144: 77-84.
- XU, M., WANG Q. Y Y. HAO. 2007. Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* 34: 236-249.
- YARDIN, G. Y S. CHIRON S. 2006. Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin. *Chemosphere* 62: 1395-402.

Recibido: 02 julio 2010  
Aceptado: diciembre 2011

---

Elizabeth M. Pérez-Pérez<sup>1</sup>, Elisa Araujo<sup>2</sup> y Antonio Rodríguez-Malaver<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Biología Molecular, Facultad de Farmacia y Bioanálisis, Universidad de Los Andes, Mérida, 5101, Venezuela. elimariana@ula.ve

<sup>2</sup> Laboratorio de Bioquímica Adaptativa, Facultad de Medicina; Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

