







**UNIVERSIDAD EAFIT**

*Abierta al mundo*

Acreditada Institucionalmente por el Ministerio de Educación Nacional

ISSN 1692-0694

# **APLICACIÓN DE LOS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS PARA LA DESTRUCCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y OTRAS SUSTANCIAS EN FUENTES HÍDRICAS**

Investigador principal:

M.Sc. EDISON GIL PAVAS

Coinvestigador:

M.Sc. KEVIN MOLINA TIRADO

Auxiliares de investigación

LAURA CATALINA VALENCIA. - JUAN FELIPE RUIZ Z.

LUISA F. QUINTERO - JUAN FELIPE SERNA

MÓNICA RINCÓN - ANDRÉS VILLEGAS - DIANA RIVERA

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS AMBIENTALES Y BIOTECNOLÓGICOS.**

**-GIPAB-**

---

Comentarios: Favor dirigirlos a [egil@eafit.edu.co](mailto:egil@eafit.edu.co)

Los contenidos de este documento son responsabilidad de los autores.

Está autorizada la reproducción total o parcial de este material siempre y cuando se cite la fuente.

# TABLA DE CONTENIDO

AUTORES .....	1
INTRODUCCIÓN.....	3
1. RESUMEN .....	5
2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO .....	6
2.1 Planteamiento del Problema.....	6
2.2 Marco Teórico .....	7
2.2.1 Fotocatálisis Heterogénea.....	7
2.2.2 Dióxido de Titanio .....	8
3. OBJETIVOS.....	9
3.1 Objetivo General.....	9
3.2 Objetivos Específicos .....	9
4. METODOLOGÍA PROPUESTA.....	9
4.1 Revisión y análisis bibliográfico .....	9
4.2 Implementación de los sistemas de análisis para determinar la concentración de cada uno de los contaminantes .....	9
4.3 Montaje y Evaluación de Sistemas de Oxidación Fotocatalítica a Escala de Laboratorio .....	10
4.4 Diseño de experimentos .....	10
4.5 Cinética de la reacción .....	10
4.6 Análisis de resultados.....	10
4.7 Elaboración del informe final .....	10
5. FOTODEGRADACIÓN DE LOS RESIDUOS LÍQUIDOS GENERADOS EN EL PROCESO DE TEÑIDO DE UNA FÁBRICA DE HILOS .....	10
5.1 Metodología.....	10
5.2 Reactivos y Equipos .....	11
5.2.1 Reactivos .....	11
5.2.2 Equipos .....	11
5.2.3 Especificaciones Técnicas del Foto-reactor .....	11
5.2.3.1 Secciones del Foto-Reactor .....	12
5.2.4 Especificaciones Técnicas del Espectrofotómetro .....	12
5.3 Cuantificación del Porcentaje de Decoloración .....	13
5.3.1 Procedimiento .....	13
5.3.2 Cálculos .....	13
5.4 Diseño de Experimentos .....	13
5.4.1 Caso 1 .....	13
5.4.1.1 Parámetros de Operación Fijados .....	14
5.4.1.2 Variables de Entrada .....	14
5.4.1.3 Variables de Respuesta.....	14
5.4.2 Caso 2 .....	15

5.4.2.1	Parámetros de Operación Fijados .....	15
5.4.2.2	Variables de Respuesta .....	15
5.5	Análisis de Resultados .....	16
5.5.1	Caso 1 .....	16
5.5.1.1	Análisis de varianza para el porcentaje de decoloración .....	17
5.5.1.2	Diagrama de Pareto .....	17
5.5.1.3	Condiciones óptimas de operación .....	18
5.5.2	Caso 2 .....	18
5.5.2.1	Análisis de varianza para el porcentaje de decoloración .....	19
5.5.2.2	Diagrama de Pareto .....	20
5.5.2.3	Condiciones óptimas de operación .....	20
5.6	Cinética de Reacción para la Degradación de Color .....	20
5.7	Degradación del Carbono Orgánico Total (COT) .....	22
5.8	Degradación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) .....	23
5.9	Comparación del Porcentaje de Decoloración para Diferentes Casos .....	24
5.10	Conclusiones .....	25
6.	PROCESO DE DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO POR MEDIO DE FOTOCATÁLISIS .....	26
6.1	Metodología .....	26
6.1.1	Materiales y Equipos .....	27
6.1.2	Método de medición de Carbono Orgánico Total (COT) .....	27
6.1.3	Montaje del método de medición de la Demanda Química de Oxígeno .....	27
6.1.3.1	Materiales y Equipos (medición DQO) .....	27
6.1.4	Medición de la concentración del Acido 2,4-diclorofenoxiacético y Biodegradabilidad .....	28
6.2	Foto-Reactor .....	29
6.3	Procedimientos de Operación .....	29
6.4	Diseño de Experimentos .....	29
6.4.1	Superficie de respuesta .....	29
6.4.2	Variables de entrada .....	29
6.4.3	Variables de respuesta .....	30
6.5	Diseño de experimentos Caso de Estudio .....	30
6.5.1	Experimentos Preliminares .....	30
6.5.2	Caso de estudio .....	30
6.5.3	Experimentos para el estudio cinético .....	31
6.6	Análisis de Resultados .....	31
6.7	Conclusiones .....	35
7.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LA FABRICACIÓN DE BEBIDAS ISOTÓNICAS .....	36
7.1	Metodología .....	36
7.2	Materiales, Equipos y Métodos.....	36
7.2.1	Materiales .....	36
7.2.2	Equipos .....	37
7.2.2.1	Foto-reactor empleado .....	37
7.2.2.1.1	Procedimientos de operación .....	37
7.2.2.1.2	Espectrofotómetro empleado.....	37

7.2.3	Métodos .....	37
7.2.3.1	Medición micro DQO reflujo cerrado .....	37
7.2.3.2	Eliminación del peróxido de hidrógeno por medio del método de la Catalasa. ....	37
7.2.3.3	Determinación espectrofotométrica del porcentaje de decoloración. ....	38
7.3	Diseño de Experimentos .....	38
7.3.1	Características del diseño de experimentos .....	38
7.3.1.1	Fotocatálisis Heterogénea .....	38
7.3.1.2	Fotocatálisis Homogénea .....	40
7.3.1.3	Experimentos para el estudio cinético.....	41
7.4	Análisis de Resultados .....	41
7.4.1	Fotocatálisis Heterogénea .....	42
7.4.1.1	Resultados obtenidos en la reducción de color .....	42
7.4.1.1.1	Análisis de Varianza .....	42
7.4.1.1.2	Diagrama de Pareto .....	43
7.4.1.1.3	Condiciones óptimas de operación.....	44
7.4.1.2	Resultados obtenidos para la reducción de la Demanda Química de Oxígeno.....	44
7.4.1.2.1	Análisis de Varianza.....	45
7.4.1.2.2	Diagrama de Pareto.....	46
7.4.1.2.3	Condiciones óptimas de operación.....	46
7.4.2	Fotocatálisis Homogénea .....	46
7.4.2.1	Resultados obtenidos en la reducción de color.....	47
7.4.2.1.1	Análisis de Varianza.....	47
7.4.2.1.2	Diagrama de Pareto.....	48
7.4.2.1.3	Condiciones óptimas de operación.....	48
7.4.2.2	Resultados obtenidos para la reducción de la Demanda Química de Oxígeno. ....	49
7.4.2.2.1	Análisis de Varianza.....	49
7.4.2.2.2	Diagrama de Pareto.....	50
7.4.2.2.3	Condiciones óptimas de operación.....	50
7.4.3	Cinética de Reacción .....	50
7.4.3.1	Fotocatálisis Heterogénea.....	50
7.4.3.1.1	Cinética del porcentaje de decoloración .....	50
7.4.3.1.2	Cinética del COT.....	52
7.4.3.2	Fotocatálisis Homogénea.....	53
7.4.3.2.1	Cinética del porcentaje de decoloración .....	53
7.4.3.2.2	Cinética de COT .....	55
7.4.3.3	Cinética de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) .....	56
7.4.4	Análisis de Biodegradabilidad .....	57
7.4.5	Resultado Final del Tratamiento .....	57
7.5	Ensayos Adicionales .....	59
7.5.1	Fotocatálisis Heterogénea con TiO <sub>2</sub> recuperado .....	59
7.5.2	Ensayo en Foto-Reactor Tubular .....	60
7.6	Conclusiones .....	62
8.	BIBLIOGRAFÍA .....	63

## LISTA DE TABLAS

	Página
TABLA 1. Especificaciones Técnicas del Foto-reactor.....	12
TABLA 2. Especificaciones técnicas del Espectrofotómetro.....	12
TABLA 3. Variables de entrada.....	14
TABLA 4. Diseño de Experimentos Caso 1.....	14
TABLA 5. Variables de entrada.....	15
TABLA 6. Diseño de Experimentos Caso 2.....	15
TABLA 7. Resultados obtenidos mediante la medida fotométrica.....	16
TABLA 8. Tabla ANOVA.....	17
TABLA 9. Condiciones de Operación Óptimas.....	18
TABLA 10. Resultados obtenidos mediante el espectrofotómetro.....	18
TABLA 11. Tabla ANOVA.....	19
TABLA 12. Condiciones de Operación Óptimas.....	20
TABLA 13. Variación del porcentaje de Decoloración en el tiempo.....	21
TABLA 14. Parámetros cinéticos de degradación para el modelo L-H.....	22
TABLA 15. Resultados obtenidos del análisis de COT.....	23
TABLA 16. Resultados obtenidos del análisis de DQO.....	24
TABLA 17. Porcentaje de decoloración para diferentes casos.....	25
TABLA 18. Materiales empleados en el proyecto.....	27
TABLA 19. Datos técnicos Termo-reactor MERCK Modelo TR 420.....	28
TABLA 20. Resumen del diseño de experimentos.....	30
TABLA 21. Resumen de las variables del diseño.....	30
TABLA 22. Diseño de experimentos.....	31
TABLA 23. Resultados de las variables de respuesta.....	31
TABLA 24. Análisis de varianza (TABLA ANOVA).....	32
TABLA 25. Optimización de las variables de entrada para el proceso.....	33
TABLA 26. Variación de las concentraciones del Ácido 2,4-D, COT y DQO durante 4 horas.....	34
TABLA 27. Parámetros cinéticos del proceso de Fotodegradación.....	35
TABLA 28. Materiales empleados en el proyecto.....	36
TABLA 29. Equipos de laboratorio usados para el desarrollo del proyecto.....	36
TABLA 30. Variables de entrada.....	39
TABLA 31. Diseño experimentos Fotocatálisis Heterogénea.....	39
TABLA 32. Bloque de experimentos Fotocatálisis Heterogénea.....	40



<b>TABLA 33.</b> Variables de entrada Fotocatálisis Homogénea .....	40
<b>TABLA 34.</b> Diseño experimentos Fotocatálisis Homogénea .....	41
<b>TABLA 35.</b> Bloque de experimentos Fotocatálisis Homogénea .....	41
<b>TABLA 36.</b> Resultados del porcentaje de decoloración – Fotocatálisis Heterogénea .....	42
<b>TABLA 37.</b> Tabla ANOVA, porcentaje de decoloración, Fotocatálisis Heterogénea .....	43
<b>TABLA 38.</b> Condiciones óptimas de operación para el porcentaje de decoloración, Fotocatálisis Heterogénea ...	44
<b>TABLA 39.</b> Resultados de DQO .....	44
<b>TABLA 40.</b> Análisis de varianza para la disminución de DQO .....	45
<b>TABLA 41.</b> Condiciones óptimas de operación para la remoción de DQO .....	46
<b>TABLA 42.</b> Resultados del porcentaje de decoloración .....	47
<b>TABLA 43.</b> Análisis de varianza para el porcentaje de decoloración .....	47
<b>TABLA 44.</b> Condiciones óptimas de operación para el porcentaje de decoloración .....	48
<b>TABLA 45.</b> Resultados de la DQO, Fotocatálisis Homogénea .....	49
<b>TABLA 46.</b> Análisis de varianza para la disminución de DQO .....	49
<b>TABLA 47.</b> Condiciones óptimas de operación para la remoción de DQO .....	50
<b>TABLA 48.</b> Porcentaje de reducción del color y variación de la concentración de colorante .....	51
<b>TABLA 49.</b> Parámetros cinéticos de degradación para el modelo Langmuir-Hinshelwood (L-H) .....	52
<b>TABLA 50.</b> Valores de COT para Fotocatálisis Heterogénea .....	52
<b>TABLA 51.</b> Porcentaje de reducción de color .....	54
<b>TABLA 52.</b> Valores de COT para Fotocatálisis Homogénea .....	55
<b>TABLA 53.</b> Resultados DQO Fotocatálisis Heterogénea y Homogénea .....	56
<b>TABLA 54.</b> Resultados DBO <sub>5</sub> , Fotocatálisis Heterogénea y Homogénea .....	57
<b>TABLA 55.</b> Condiciones de operación ensayos Fotocatálisis Heterogénea .....	58
<b>TABLA 56.</b> Condiciones de operación ensayos Fotocatálisis Homogénea .....	59
<b>TABLA 57.</b> Recuperación del TiO <sub>2</sub> en Fotocatálisis Heterogénea .....	60
<b>TABLA 58.</b> Comparación ensayos en el Foto-reactor CPC y Tubular para Fotocatálisis Heterogénea .....	61

## LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1. Mecanismo directo de la fotocatalisis heterogénea .....	8
FIGURA 2. Mecanismo indirecto de la fotocatalisis heterogénea .....	8
FIGURA 3. Geometría del foto-reactor .....	12
FIGURA 4. Diagrama de Pareto .....	17
FIGURA 5. Diagrama de Pareto .....	20
FIGURA 6. Concentración de la carga contaminante en el tiempo .....	21
FIGURA 7. Modelo de Langmuir-Hinshelwood .....	22
FIGURA 8. Comportamiento del COT durante el tiempo .....	23
FIGURA 9. Comportamiento de la DQO durante el tiempo .....	24
FIGURA 10. Comparación del porcentaje de decoloración para diferentes casos .....	25
FIGURA 11. Diagrama de Pareto estandarizado para la Concentración de Carbono Orgánico Total (COT) .....	33
FIGURA 12. Concentración de Ácido 2,4-D y COT en el tiempo .....	34
FIGURA 13. Modelo Langmuir-Hinshelwood .....	34
FIGURA 14. Foto-reactor CPC utilizado para los experimentos .....	37
FIGURA 15. Diagrama de Pareto para la reducción de color .....	43
FIGURA 16. Diagrama de Pareto estandarizado para la disminución de DQO .....	46
FIGURA 17. Diagrama de Pareto estandarizado para la reducción de color .....	48
FIGURA 18. Diagrama de Pareto estandarizado para la disminución de DQO .....	50
FIGURA 19. Variación de la Concentración del color en el tiempo .....	51
FIGURA 20. Modelo Langmuir – Hinshelwood para Fotocatalisis Heterogénea .....	52
FIGURA 21. COT para Fotocatalisis Heterogénea .....	53
FIGURA 22. Concentración de la carga contaminante en el tiempo .....	54
FIGURA 23. Reacción de primer orden, Fotocatalisis Homogénea .....	55
FIGURA 24. COT para Fotocatalisis Homogénea .....	56
FIGURA 25. Remoción DQO, Fotocatalisis Heterogénea y Homogénea .....	57
FIGURA 26. Absorbancia Fotocatalisis Heterogénea .....	58
FIGURA 27. Variación de color en las diferentes etapas del tratamiento, Fotocatalisis Heterogénea .....	58
FIGURA 28. Absorbancia Fotocatalisis Homogénea .....	59
FIGURA 29. Porcentajes de decoloración con TiO <sub>2</sub> nuevo y TiO <sub>2</sub> recuperado .....	60
FIGURA 30. Resultados DQO en Foto-reactor tubular .....	61
FIGURA 31. Resultados porcentaje de decoloración en Foto-reactor tubular .....	61

## **AUTORES**

### **EDISON GIL PAVAS. M.Sc en Ingeniería Química**

Ingeniero Químico de la Universidad de Antioquia, Magíster en Ingeniería Química de la Universidad Nacional, Sede Bogotá.

Director del Grupo de Investigación en Procesos Ambientales y Biotecnológicos (GIPAB) de la Universidad EAFIT. Reconocido por COLCIENCIAS.

Profesor Investigador, Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, además ha sido profesor de la Universidad de Antioquia en el departamento de Ingeniería Química y en la Escuela de Ingeniería de Antioquia.

Área de desempeño: Procesos Avanzados de Oxidación

Asignaturas que imparte: Transferencia de Calor y Transferencia de masa

e-mail: [egil@eafit.edu.co](mailto:egil@eafit.edu.co)

### **KEVIN GIOVANNI MOLINA TIRADO. M.Sc en Ingeniería Química**

Ingeniero Químico de la Universidad Nacional, sede Manizales, Magíster en Ingeniería Química de la Universidad Nacional, Sede Bogotá.

Miembro del Grupo de Investigación en Procesos Ambientales y Biotecnológicos (GIPAB) de la Universidad EAFIT. Reconocido por COLCIENCIAS.

Asignaturas que imparte: Termodinámica, Balances de materia y Energía.

e-mail: [kmolina@eafit.edu.co](mailto:kmolina@eafit.edu.co)

Las hojas de vida y demás información del grupo se pueden consultar en la siguiente dirección de COLCIENCIAS:

<http://pamplonita.colciencias.gov.co:8081/scienti/html/index.html>.

**LAURA CATALINA VALENCIA.** Ingeniera de Procesos, egresada de la Universidad EAFIT.

**JUAN FELIPE RUIZ Z.** Ingeniero de Procesos, egresado de la Universidad EAFIT.

**JUAN FELIPE SERNA.** Ingeniero de Procesos, egresado de la Universidad EAFIT.

**ANDRÉS VILLEGAS.** Ingeniero de Procesos, egresado de la Universidad EAFIT.

**LUISA F. QUINTERO.** Ingeniera de Procesos, egresada de la Universidad EAFIT.

**MÓNICA RINCÓN.** Ingeniera de Procesos, egresada de la Universidad EAFIT.

**DIANA RIVERA.** Ingeniera de Procesos, egresada de la Universidad EAFIT.





## **INTRODUCCIÓN**

Es cierto que la civilización industrial ha producido y sigue produciendo una degradación del medio ambiente tanto en sus aspectos biológicos como psíquicos y es igualmente cierto que hasta hace poco tiempo ni el estado, ni las empresas ni los seres humanos individualmente habían realizado esfuerzos para reducir dicha degradación. Pero es lógico, que éste asunto tan importante se extrapole a la vida política y a la vida de los negocios, con el objeto de ganar dinero por su defensa. Es muy importante en este tema distinguir entre lo que representa la búsqueda objetiva de los medios para evitar o reducir en lo posible la degradación ambiental, de lo que supone la posibilidad de obtener nuevas ganancias por vender nuevos productos y servicios; finalmente, de lo que significa una actuación política dirigida a sensibilizar a los medios socioeconómicos.

Las legislaciones de cada país regulan los valores límite que pueden alcanzar las diferentes sustancias en la atmósfera, considerando contaminadas aquellas áreas que los superan. Asimismo, fijan unos valores guía que son aquellos a los que se debe tender para conseguir un medio ambiente saludable.

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs, TAOs), muy poco aplicados y peor aun, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina, pueden aplicarse a la remediación y descontaminación de aguas especiales en pequeña y mediana escala. Los métodos pueden emplearse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, aplicándose también a contaminantes del aire y del suelo. [Cassano,1998]

En este proyecto se trabaja con la fotocatalisis heterogénea y homogénea, pertenecientes a las PAOs, que son un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra transformación química. [ATSDR , 2001]

Debido a la importancia que tiene el tratamiento de aguas residuales en nuestro medio, la fotocatalisis se convierte en una aplicación potencial para el tratamiento de aguas de diferentes procedencias.

Este proyecto de investigación involucra la comprensión de los diversos factores que actúan simultáneamente afectando la conversión que puede ser lograda por una determinada clase de reacción de fotodegradación, y con estos conocimientos se propone entonces aplicar la tecnología de oxido-reducción fotocatalítica en la destrucción de contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales, para lo cual se emplearán como modelo aguas residuales industriales contaminadas con colorantes de la industria de teñido de hilos, plaguicida ácido 2-4 D y aguas residuales de una industria de bebidas isotónicas (degradar colorantes).

En el proceso se utilizan foto-reactores que emplean como fuente de radiación luz UV artificial y  $\text{TiO}_2$  como catalizador en suspensión o sal de hierro y peróxido como catalizador, se hacen los estudios cinéticos para evaluar la influencia de variables tales como: pH, concentración de la solución, concentración del catalizador y tiempo de residencia. Para la programación de los experimentos y análisis estadístico se emplea el software estadístico Statgraphics.

El desarrollo de este proyecto trae consigo impactos que benefician a la comunidad científica, por el conocimiento que se obtendrá de nuevos sistemas fotocatalíticos y sobre los diferentes tipos de foto-reactores que se pueden utilizar, empleando como fuentes de radiación luz artificial o solar; aspectos estos que serán difundidos tanto en eventos nacionales como internacionales, así como a través de distintos tipos de publicaciones.

Adicionalmente las industrias nacionales que contaminan con estos vertimientos, podrán disponer de una tecnología que no sólo contribuya a cumplir con la normativa ambiental sino que ofrezca seguridad, salud y calidad de vida a las comunidades asentadas en las regiones de influencia de las emisiones emanadas de los procesos industriales y disposición de residuos.



## **APLICACIÓN DE LOS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS PARA LA DESTRUCCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y OTRAS SUSTANCIAS EN FUENTES HÍDRICAS**

### **1. RESUMEN**

El desarrollo del proyecto consistió en el tratamiento de los residuos líquidos provenientes de tres tipos de empresas diferentes; aguas residuales de una fábrica de hilos en su proceso de teñido; ácido 2,4-diclorofenoxiacético proveniente de una corriente de lavado de equipos en una planta de producción de herbicidas y las aguas residuales provenientes del proceso de producción de bebidas isotónicas. Los tres tipos de efluentes fueron tratados empleando la fotocatalisis homogénea o heterogénea dependiendo del caso, es decir, por medio de una degradación de los contaminantes presentes en el agua con luz ultravioleta, dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como catalizador, sales de hierro y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como coayudante en la oxidación.

Para el caso de las aguas residuales proveniente de la fabrica de hilos, debido a que el agua tratada contiene otro tipo de componentes además de los colorantes como, detergentes, auxiliares, estabilizadores de pH y otros aditivos, no fue posible la degradación total de la carga contaminante a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ; por otro lado, cabe anotar que los colorantes presentes en el agua no son todos de la misma familia, sino que se trata de una mezcla de colorantes para fibras, tanto naturales, como sintéticas, esto también contribuyó a que el proceso fuera mas lento y que fuera necesario inyectar  $\text{H}_2\text{O}_2$  como coayudante en la oxidación para lograr porcentajes de degradación mayores.

El porcentaje de degradación máximo obtenido en el proceso sin la inyección de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue de 60,78% y con inyección de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue de 78,07% en un intervalo de tiempo de 3 horas para ambos. Estos resultados demuestran que a pesar de las dificultades que se presentan, cuando se trabaja con una muestra real, la fotocatalisis, se propone como una herramienta que puede ser de gran ayuda no solo para las industrias textiles

Para el caso del ácido 2,4-diclorofenoxiacético proveniente de una corriente de lavado de equipos en una planta de producción de herbicidas, Se realiza el montaje y puesta en marcha del foto-reactor donde se llevaran acabo los diferentes experimentos. Se selecciona el método de oxidación húmeda para la medición de la concentración del Carbono Orgánico Total (COT), el método de cromatografía gaseosa para la medición de la concentración de ácido 2,4-diclorofenoxiacético y el método a reflujo cerrado para la medición de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), el cual a su vez es implementado. Se analizan los efectos producidos por el pH, la concentración de catalizador, la concentración de peróxido de hidrógeno y la potencia de radiación sobre la concentración de Carbono Orgánico Total (COT) en la muestra. Optimizados los parámetros del diseño, se obtiene la cinética de degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético con un tiempo de recirculación de 4 horas. Se encuentra que la cinética de reacción de fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético se ajusta al mecanismo de Langmuir-Hinshelwood,

lográndose un porcentaje de degradación del ácido de 74.43% y una mineralización de la carga orgánica presente del 23.72%.

Por último, para el caso de las aguas residuales provenientes del proceso de producción de bebidas isotónicas, los estudios se llevaron a cabo a escala de laboratorio en un foto-reactor cilindro parabólico compuesto (CPC) y volumen de trabajo de 16 litros.

Con el fin de comprobar la mineralización de los compuestos, se usan técnicas comunes y avanzadas para el seguimiento del proceso, tales como COT, DBO, DQO. Para el análisis de la reducción del color se utilizan técnicas espectrofotométricas, adicional a esto se analizan los efectos de pH, concentración de catalizador, y concentración de peróxido de hidrógeno, mediante un diseño de experimentos de superficie de respuesta.

Una vez efectuados los ensayos del diseño de experimentos se obtuvieron los parámetros óptimos, para el porcentaje de decoloración en la fotocatalisis heterogénea, pH=3, concentración de catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) 0.286 g/L y concentración de peróxido 1.204 g/L con un porcentaje de decoloración del 97.88%. Para la fotocatalisis homogénea se trabajó pH=3 constante, concentración de catalizador (Fe) 0.03 g/L y concentración de peróxido 3 g/L con un porcentaje de decoloración del 99.65%, ambos en un tiempo de recirculación de 2 horas a temperatura ambiente.

Para la fotocatalisis heterogénea se obtuvo un porcentaje de remoción en la DQO de 66.13%, en la fotocatalisis homogénea se obtuvo un porcentaje de remoción del 77.04%. La cinética de la reacción de fotodegradación del color se ajusta al mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para el caso de fotocatalisis heterogénea y a una cinética de primer orden para el caso de la fotocatalisis homogénea.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

### 2.1 Planteamiento del Problema

Los herbicidas son sustancias químicas muy importantes en la agricultura para el control selectivo y no selectivo de hierbas o malezas en campos de cultivos, ya que erradican las plantas existentes no deseadas e impiden el crecimiento de las mismas, facilitando de esta forma condiciones óptimas de crecimiento de la planta a cultivar.

Una de las principales actividades económicas que produce altos ingresos en Colombia es la agrícola, actividad que ha generado necesidades para la eliminación y control de malezas. Los herbicidas suplen estas necesidades, pero su producción genera cargas contaminantes en las aguas residuales industriales, alterando de esta forma el equilibrio de los ecosistemas a los cuales son arrojadas estas cargas sin un adecuado tratamiento.

Los herbicidas, que pueden permanecer años en el medio ambiente, pueden ser mineralizados mediante procesos de fotodegradación sensibilizada, por tal motivo en este proyecto se evaluará la fotodegradación de herbicidas contenidos en aguas residuales industriales a través de la fotocatalisis empleando dióxido de titanio como catalizador y luz artificial, partiendo de muestras reales provenientes de una planta de producción de herbicidas, la cual produce aguas residuales con una concentración de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (componente activo) alrededor de 1 g/L. Esta concentración es bastante alta, The United States Environmental Protection Agency establece un límite máximo de 100 ppb. [ATSDR, 2001; Augugliaro, 1999].

Por otro lado, los procesos textiles industriales cuentan con etapas donde se requieren grandes cantidades de agua. Estas industrias, debido a la naturaleza de su producto, tienen procesos de teñido donde el agua sale con diferentes tipos de compuestos como detergentes, auxiliares, reguladores de pH, entre otros, y principalmente, colorantes. [Stylidi, 2004; Mansilla, 2002].



Generalmente, estas aguas son tratadas por métodos físico-químicos convencionales como floculación, tratamientos con carbón activado, filtración, decantación o también por medio de tratamientos biológicos, sin embargo, estos métodos, aunque efectivos para algunos procesos, generan lodos de difícil disposición los cuales habría que tratar posteriormente.

No obstante, las aguas con colorantes representan un grave problema para estas industrias, debido a los altos costos en tasas retributivas que estas aguas representan para las compañías por su vertimiento a los efluentes más cercanos.

En el proceso de teñido, estas empresas requieren de grandes cantidades de agua para llevar a cabo el proceso, de los cuales salen como residuo aguas con colorantes disueltos y aditivos auxiliares, las cuales, actualmente, son vertidas al Río Medellín provocando así un gran impacto ambiental. Esto, además de provocar el decaimiento y degeneración del río, representan para las empresas un alto costo de disposición.

Las preguntas de investigación que nos planteamos en el proyecto fueron: ¿Cuál será la mejor geometría del fotoreactor, de acuerdo a las dos que se van a emplear? ¿Es la oxidación fotocatalítica de plaguicida y de colorantes un proceso de degradación técnicamente efectivo y viable que dé solución a un problema ambiental real de la industria?, ¿Cuáles son las condiciones adecuadas de operación en el proceso de fotocatalisis para cada uno de estos contaminantes? ¿Cuáles son las variables significativas que afectan el proceso y de que forma lo hacen? ¿Cuáles son los valores de los parámetros cinéticos del procesos de fotodegradación?.

Cabe anotar entonces que la fotocatalisis, con todos sus beneficios, se propone como una herramienta que puede ser de gran ayuda no solo para las industrias de galvanoplastia y de textiles, sino para todas aquellas industrias que en sus procesos generan aguas residuales con productos orgánicos que representan una amenaza para el medio ambiente y requieren de un alto presupuesto para su buen manejo y disposición.

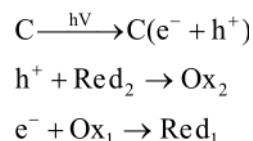
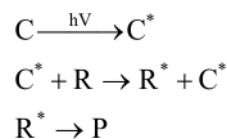
## 2.2. Marco Teórico

### 2.2.1 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta por un sólido, que es un semiconductor, de fotones de luz, (fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha) visible o UV, con energía suficiente, igual o superior a la energía del gap del semiconductor,  $E_{gap}$ . La fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante la presencia de un catalizador. El catalizador activado por la absorción de luz, acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de un estado excitado ( $C^*$ ) o bien mediante la aparición de pares electrón – hueco, si el catalizador es un semiconductor ( $e^- - h^+$ ). En este último caso los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta manera el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado.[Blanco, 2001].

Dentro de la fotocatalisis se tienen dos tipos de técnicas: Procesos heterogéneos, los cuales son mediados por un semiconductor como catalizador y los procesos homogéneos o procesos mediados por compuestos férricos, en donde el sistema es usado en una sola fase.

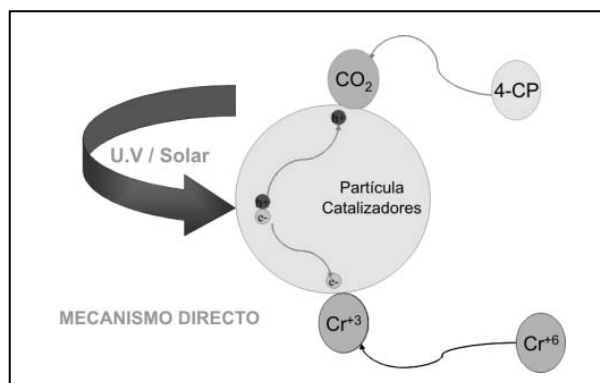
#### Descripción esquemática del proceso fotocatalítico



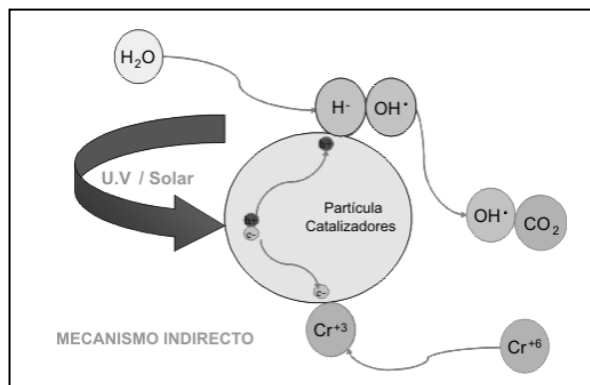
La especie que absorbe fotones (C) es activada y acelera el proceso interactuando con las otras especies en su nuevo estado de excitación ( $C^*$ ). En el caso de

los procesos heterogéneos, la interacción de un fotón produce la aparición de un electrón – hueco ( $e^-$  y  $h^+$ ), y el catalizador usado será un semiconductor. En este caso los electrones excitados son transferidos a la especie reductora ( $Ox_1$ ) al mismo tiempo que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable ( $Red_2$ ) la cual ocupa los espacios huecos. [Cassano, 1995; Huang, 1993; Candal, 2001].

**FIGURA 1. Mecanismo directo de la fotocatalisis heterogénea**



**FIGURA 2. Mecanismo indirecto de la fotocatalisis heterogénea**



### 2.2.2 Dióxido de Titanio

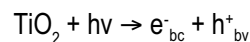
El  $TiO_2$  es el semiconductor más usado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a corrosión fotoquímica y química, es abundante y económico, además posee un gap de energía de 3.2 eV que puede ser excitado con luz UV de  $\lambda < 387$  nm, la cual puede ser aportada por la luz solar.

El  $TiO_2$  se encuentra en tres formas cristalinas: brookita, rutilo y anatasa, siendo los dos últimos los más efectivos en tratamientos de aguas residuales [Blanco, 2001]. La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, sin embargo, posee mayor área superficial y más alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción y la catálisis. Las energías del gap son de 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo, no obstante los procesos oxidativos son similares.

Con el fin de que los resultados obtenidos en diferentes investigaciones sean reproducibles muchos investigadores han seleccionado una fuente particular de  $TiO_2$ , el cual es reconocido por su alta actividad fotocatalítica, llamado dióxido de titanio Degussa P-25, lo

que hace que sea el material más usado en aplicaciones fotocatalíticas ambientales [Hoffmann, 1995; Fernández, 1995; Mills, 1997]. El producto es una mezcla de las fases cristalinas anatasa:rutilo en proporción 80:20 en un 99.5 % de pureza, posee un área superficial de  $50 \pm 15$  m<sup>2</sup> y un diámetro promedio de 21 nm. En solución se encuentra típicamente en agregados primarios de 0.1  $\mu$ m de diámetro. Las posiciones de las bandas de valencia y de conducción han sido calculadas en + 2.9 y -0.3 V, respectivamente, a pH = 0.

Con la absorción de un fotón de longitud de energía mayor que la  $E_{gap}$  (3.2 eV) un electrón de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción, generándose un hueco en la primera.



Tanto el electrón promovido como el hueco pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas debido a que el hueco es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor, el proceso es simulado en la Figura 1 y 2. [Fernández-Ibáñez, 2000].

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo General

Evaluar por lo menos dos sistemas fotocatalíticos a escala de laboratorio para la destrucción de compuestos orgánicos en solución acuosa utilizando como catalizador óxido de titanio en suspensión, sales de hierro, peróxido de hidrógeno y luz U.V artificial.

#### 3.2 Objetivos Específicos

Para que se cumpla el objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar la eficiencia de la fotodegradación de aguas residuales generadas en el proceso de teñido de una fábrica de hilos empleando un foto-reactor de tubos concéntricos construido en vidrio pirex a escala de laboratorio, utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalizador y luz ultravioleta. Para realizar la evaluación se compararan las concentraciones iniciales con respecto a las finales de cada uno de los contaminantes y la disminución de la carga orgánica y el color.
- Evaluar la eficiencia de degradación fotocatalítica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, el cual está presente en aguas residuales industriales, mediante la medición de Carbono Orgánico Total (COT) y Demanda Química de Oxígeno (DQO), antes y después del tratamiento, empleando un foto-reactor anular a escala de laboratorio, dióxido de titanio en suspensión y peróxido de hidrógeno como catalizadores y luz artificial.
- Evaluar a escala de laboratorio la factibilidad técnica del proceso de fotocatalisis homogénea y heterogénea como sistema de tratamiento para aguas residuales provenientes de la fabricación de bebidas isotónicas. empleando un foto-reactor cilindro parabólico compuesto y luz artificial. La evaluación se realizara comparando la concentración antes y después del tratamiento y la reducción en la carga orgánica.
- Realizar un diseño de experimentos de superficie de respuesta tomando como factores el pH, la

concentración de catalizador, la concentración de peróxido de hidrógeno y la potencia de radiación, que permitan establecer las condiciones óptimas para el proceso de fotodegradación, en el cual las variables de respuesta serán la concentración de Carbono Orgánico Total (COT) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

### 4. METODOLOGÍA PROPUESTA

Para su realización, este proyecto se divide en siete etapas principales de trabajo: revisión y análisis bibliográfico, implementación de las técnicas de análisis para cada uno de los contaminantes, concentración del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético, concentración de color demanda química de oxígeno y análisis de carbono orgánico total (COT). Montar y evaluar los sistemas fotocatalíticos. Realizar el diseño de experimentos con cada una de las variables seleccionadas que afectan el proceso. Cinética de la reacción, análisis de resultados y por último elaboración del informe final.

#### 4.1 Revisión y Análisis Bibliográfico

El análisis continuo de referencias bibliográficas pertenecientes a revistas, paginas web y libros especializados permitirán conocer el avance en el estado del arte en sistemas fotocatalíticos durante la realización del proyecto y la eventual mejora en el diseño propio y en la interpretación de resultados.

#### 4.2 Implementación de los Sistemas de Análisis para determinar la concentración de cada uno de los Contaminantes

Esto nos permite evaluar las concentraciones iniciales y finales de cada uno de los contaminantes, concentración de 2,4-D, concentración de colorante, demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT); finalmente evaluar la eficiencia de la degradación. Se utilizaran para el análisis los métodos estandarizados reportados en la literatura. [Greenberg, 1985].

### 4.3 Montaje y Evaluación de los Sistemas de Oxidación Fotocatalítica a Escala de Laboratorio

De acuerdo a lo consultado en la literatura y a la experiencia del grupo en el tema, se evaluarán por lo menos dos foto-reactores con geometrías diferentes, uno cilindro parabólico compuesto (CPC), con la opción de trabajarlo con luz artificial y luz solar y  $\text{TiO}_2$  suspensión y otro, de tubos concéntricos iluminado interna y externamente con luz U.V artificial y  $\text{TiO}_2$  en suspensión. Para su evaluación se tendrán en cuenta los factores que afectan significativamente el proceso fotocatalítica tales como el material del reactor, la superficie reflectante, la intensidad de la luz y los diferentes materiales.

### 4.4 Diseño de Experimentos

Las variables a evaluar serán, pH, concentración de catalizador y tiempo de residencia, de acuerdo a estas variables, se procederá al diseño de experimentos, el cual se basa en la metodología de superficie de respuesta, (MSR), que es un grupo de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para el modelamiento y análisis en aplicaciones donde la respuesta de interés está influenciada por diversas variables y el objetivo es optimizar esta respuesta. [Montgomery, 2000]:

Cuando se selecciona un diseño de superficie de respuesta, algunas de las características de un diseño deseable son como sigue:

- Proporciona una distribución razonable de puntos de datos (y por tanto información) en toda la región de interés.
- Permite investigar la idoneidad del modelo, incluyendo la falta de ajuste.
- Permite la realización de experimentos en bloques.
- Permite la construcción secuencial de diseños de orden superior.
- Proporciona una estimación de error interna.
- No requiere un número grande de corridas.
- No requiere demasiados niveles de las variables independientes.

- Asegura simplicidad de los cálculos de los parámetros del modelo.

### 4.5 Cinética de la Reacción

De acuerdo, con los resultados del diseño de experimentos, se realizarán las diferentes ensayos experimentales en cada uno de los foto-reactores. Se medirán las concentraciones de los contaminantes empleando técnicas espectrofotometría, análisis de DQO y DBO, análisis de COT entre otros, y finalmente se procederá al mejoramiento de las condiciones de operación en el proceso de fotodegradación. Con los resultados obtenidos y optimizados en el diseño de experimentos se evaluará la cinética de degradación de los contaminantes bajo estudio.

### 4.6 Análisis de Resultados

Se analizarán los resultados obtenidos en los dos foto-reactores empleados y de esta manera concluir cual es el sistema mas viable técnicamente.

### 4.7 Elaboración del Informe Final

Con base a los resultados obtenidos se procederá a la realización del informe final de la investigación.

## 5. FOTODEGRADACIÓN DE LOS RESIDUOS LÍQUIDOS GENERADOS EN EL PROCESO DE TEÑIDO DE UNA FÁBRICA DE HILOS

### 5.1 Metodología

En total se realizaron 60 ensayos, variando las condiciones iniciales de operación según lo establecido por el diseño de experimentos. Se plantearon dos casos de estudio en los cuales se emplearon aguas residuales de diferentes características, debido a que en la empresa se realizan teñidos de diferentes fibras cada día por lo que los colorantes presentes en el agua cambian continuamente, lo que dificulta tener un agua con características similares para cada uno de los casos estudiados.

El procedimiento general que se utilizó para realizar cada uno de los ensayos fue el siguiente:

Se tomaron 10 litros de agua residual proveniente del proceso de teñido de una empresa textil, la cual contiene además de diferentes tipos de colorantes como tinas, ácidos, básicos, reactivos, etc, detergentes, estabilizadores de pH, auxiliares, sales y grasas entre otros, lo cual hace que ésta sea una mezcla muy variada y difícil de manejar. Posteriormente se tomó una muestra inicial de la solución para la medición de absorbancia, lo cual proporciona una medición de la intensidad del color. Luego de pesar la cantidad exacta de catalizador, se agregó a la solución, la cual se dejó bajo la oscuridad por 20 minutos en agitación constante, con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción y desorción. Luego, se procedió a la regulación del pH utilizando NaOH 1 N, para cuando se requiera un pH alcalino o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grado analítico para medio ácido.

Una vez obtenida la solución preparada, se inició el bombeo hacia el foto-reactor donde se recirculó la solución por dos minutos aproximadamente para homogeneizar la mezcla y luego se encendió la lámpara de luz UV para dar inicio a la reacción.

La mezcla se dejó en recirculación por el tiempo indicado en cada ensayo, donde al final de cada proceso se tomó una muestra final, la cual se centrifugó por 15 minutos a 4000 rpm para garantizar la separación del catalizador y poder obtener una medida correcta de la absorbancia de la solución.

Para los ensayos realizados con peróxido de hidrógeno, el tiempo no fue una variable a considerar, por lo tanto el tiempo de recirculación para estos ensayos fue de una hora.

Cabe anotar que durante la irradiación se mantuvo una agitación y aireación constante para mantener la suspensión del catalizador.

## 5.2 Reactivos y Equipos

Los reactivos y equipos utilizados en el proceso fueron los siguientes:

### 5.2.1 Reactivos

- Aguas Residuales provenientes de una empresa Textil.
- Agua destilada.
- Dióxido de Titanio (Degussa P-25).
- Ácido Sulfúrico grado reactivo.
- Solución 1N de Hidróxido de Sodio.

### 5.2.2 Equipos

#### IMPLEMENTOS DE LABORATORIO

- Balanza marca OHAUS
- pH-metro marca METROHM
- Centrifuga Universal marca HETTICH
- Probeta 1000 mL
- Pipetas 10 mL
- Vidrio de reloj
- Espátula
- Beakers para almacenamiento de muestras
- Balde para preparación de muestras
- Cronómetros
- Analizador de Carbono Orgánico Total marca O-I Analytical Modelo 1010 para oxidación húmeda. Se empleó el método de oxidación con persulfato de sodio y ácido ortofosfórico, con una curva de calibración entre 1 y 50 ppm y R<sup>2</sup> = 0.9998.
- Agitador magnético con calentamiento marca Barnsted/Thrmolyne corporation.
- Espectrofotómetro marca SPECTRONIC.
- Foto-reactor marca MIGHTY PURE

### 5.2.3 Especificaciones Técnicas del foto-reactor

El Foto-reactor empleado para la realización de los experimentos es de tubos concéntricos marca Mighty Pure modelo MP36B y tiene las siguientes especificaciones:

**TABLA 1**  
**Especificaciones Técnicas del Foto-reactor**

ESPECIFICACIÓN	VALOR
Número de lámparas	1
Longitud	92.71 cm
Ancho	14.45 cm
Altura	24.13 cm
Diámetro de la cámara	10.79 cm
Potencia consumida	44 W
Potencia de la lámpara	39 W
Máxima presión de operación	100 PSI
Tubos de cuarzo	1

### 5.2.3.1 Secciones del Foto-Reactor

- **Sección Eléctrica**

Consta de una Lámpara ultra violeta (UV) con una potencia de 39 W, la cual suministra la energía necesaria para que la Foto-reacción oxidativa pueda realizarse (Figura 4). Esta lámpara se encuentra ubicada en el interior de la estructura del foto-reactor, inmersa en un tubo de cuarzo.

- **Zona de Reacción**

Está conformada por un tubo de acero inoxidable de 14.45 cm de ancho y longitud de 92.71 cm y un volumen total de operación de 7.5 L. Para la recirculación de la solución a tratar se emplea un sistema hidráulico que consta de una bomba centrífuga Little grant 2E-38N series pump, con sus respectivas conexiones de succión y descarga a un recipiente de almacenamiento de 10 Litros.

- **Geometría del Foto-reactor**

Su geometría corresponde a un cilindro de 92.71 cm de largo y 14.45 cm de ancho. La estructura del reactor esta elaborada en acero inoxidable, la cual no permite que los rayos provenientes de la lámpara UV sean reflejados al exterior (Figura 3).

**FIGURA 3**  
**Geometría del Foto-reactor**



### 5.2.4 Especificaciones Técnicas del Espectrofotómetro

La absorción espectrofotométrica en las gamas visible y ultravioleta del espectro electromagnético es un método espectral cuantitativo común para sustancias orgánicas e inorgánicas. Con esta técnica se mide la transparencia relativa de una disolución, la disminución que se produce en la transparencia de la disolución es proporcional a la concentración del compuesto analizado.

Para el desarrollo de este proyecto se utilizó el espectrofotómetro visible marca Spectronic modelo 4001.

#### Espectrofotómetro visible marca Spectronic modelo 4001

**TABLA 2**  
**Especificaciones técnicas del Espectrofotómetro**

ESPECIFICACIÓN	VALOR
Tipo	Eléctrico
Rango de trabajo	325-1100 nm
Rango Fotométrico	0-125 % T, 0.1-2.5 A
Ranura espectral	≤ 8 nm
Repetibilidad	± 0.5 nm
Rejilla de difracción	1200 líneas/mm
Voltaje	110 V
Frecuencia	60 Hz

### 5.3 Cuantificación del Porcentaje de Decoloración

Debido a que el agua residual utilizada se compone de una mezcla variada de colorantes, no es posible determinar una curva de calibración que permita la medición exacta de la concentración de cada uno de los colorantes presentes en la mezcla. Por lo tanto se utilizó el siguiente método:

El porcentaje de decoloración para una mezcla de colorantes puede ser calculado por medio de las mediciones de las absorbancias en la región visible (375-800 nm) tanto para la muestra original como la tratada, la diferencia entre estos dos espectros brinda la información acerca de la reducción del colorante.

#### 5.3.1 Procedimiento

Después de obtenida la muestra tratada a diferentes tiempos se efectuó el siguiente procedimiento:

- Se centrifugan las muestras a 4500 rpm por 15 minutos.
- Se toma un volumen significativo de la muestra (sobrenadante) para la medición de absorbancia.
- Se realizaron las lecturas de las absorbancias en la región visible del espectro (375-800 nm), a intervalos de longitud de onda de 1 nm, mediante el espectrofotómetro.

#### 5.3.2 Cálculos

El porcentaje de decoloración se determinó por medio de la ecuación:

$$\% \text{ de Decoloración} = \frac{\sum A_a - \sum A_b}{\sum A_a} * 100$$

Donde  $A_a$  es la absorbancia de la muestra original y  $A_b$  es la absorbancia de la muestra tratada.

### 5.4 Diseño de Experimentos

Se realizaron algunos experimentos preliminares con el fin de:

- Determinar los niveles de pH, concentración de catalizador, tiempo de recirculación y cantidad de peróxido de hidrógeno a evaluar durante la realización de los experimentos.
- Comprobar si la muestra a utilizar podía ser degradada por medio de los métodos fotocatalíticos.

Una vez realizadas estas pruebas, se procedió a efectuar el diseño de experimentos mediante la ayuda de un software especializado (Statgraphics 5.0) utilizando el modelo estadístico de Box Behnken. Este diseño experimental es útil para la estimación de la superficie de respuesta e incluye la capacidad de estimar el error experimental y tener en cuenta una prueba de la falta de ajuste del modelo (Tabla ANOVA).

Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante el procedimiento de EF, el cual fue previamente estandarizado. Los resultados fueron analizados y comparados estadísticamente para obtener las condiciones de operación óptimas del proceso.

Identificadas las condiciones de operación, se llevaron a cabo varias pruebas para determinar la cinética de reacción (Degradación a través del tiempo) del proceso oxidativo. Para esto, se tomaron muestras a la salida del Foto-reactor cada 15 minutos durante las primeras dos horas y luego cada 30 minutos durante el tiempo restante hasta completar 4 horas. Las muestras obtenidas de estos ensayos fueron analizadas y se les determinó el % de reducción de color, COT y DQO.

#### 5.4.1 Caso 1

En este caso se realizó la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  solamente.

#### 5.4.1.1 Parámetros de Operación Fijados

- Se trabajó a un flujo constante de 4.0 L/min
- El volumen de agua residual utilizado fue de 10 L para todos los ensayos realizados.
- El régimen de flujo acorde a las condiciones de diseño del equipo y a la capacidad de bombeo, es turbulento ( $Re = 4182$ ), ideal para el buen funcionamiento del proceso, por que así se elimina la sedimentación del catalizador en los tubos por donde circula la solución.

#### 5.4.1.2 Variables de Entrada

- **Catalizador:** La concentración del catalizador  $TiO_2$  se trabajó entre 0.05 y 0.95 gr/L, debido a que dentro de este intervalo se encuentran los valores óptimos encontrados en la literatura para este tipo de experimentos.
- **pH:** Para el pH el intervalo trabajado fue de 5.0-11.0, ya que así se garantiza que haya una buena actividad del catalizador, según la bibliografía encontrada.
- **Tiempo de recirculación:** estuvo entre 1 y 3 horas, para poder analizar la influencia del tiempo en la reacción fotocatalítica.

**TABLA 3. Variables de entrada**

Factor	Unidades	Nivel		
		-1	0	1
pH	-----	5	8	11
Concentración de $TiO_2$	g/L	0.05	0.5	0.95
Tiempo de Recirculación	h	1	2	3

#### 5.4.1.3 Variables de Respuesta

La variable de respuesta a medir fue el porcentaje de decoloración.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores y utilizando el software estadístico Statgraphics 5.0, se obtuvo un diseño con 15 experimentos los cuales fueron realizados con una replica. A continuación se muestran los datos obtenidos:

**TABLA 4. Diseño de Experimentos Caso 1**

Ensayo	pH	concentración de $TiO_2$ (g/l)	Tiempo de recirculación (h)
1	8	0,05	3
2	8	0.5	2
3	8	0.05	1
4	8	0.5	2
5	8	0.95	3
6	8	0.95	1
7	5	0.5	3
8	11	0.95	2
9	5	0.05	2
10	11	0.5	3
11	5	0.95	2
12	11	0.05	2
13	8	0.5	2
14	5	0.5	1
15	11	0.5	1



### 5.4.2 Caso 2

Para este caso la fotocatalisis se realizó con  $\text{TiO}_2$  y con peróxido de hidrógeno, los intervalos de las variables de entrada se modificaron para obtener mejores resultados de acuerdo a los obtenidos en el caso anterior.

Esto se hizo debido a que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es un poderoso oxidante e incrementa la concentración de radicales hidroxilos ( $\text{OH}^\bullet$ ): (Daneshvar, 2003; Nansheng, 1995).

#### 5.4.2.1 Parámetros de Operación Fijados

- Se trabajó a un flujo constante de 4.2 L/min aproximadamente.
- El volumen de agua residual utilizado fue de 10 L para todos los ensayos realizados.

- El régimen de flujo acorde a las condiciones de diseño del equipo y a la capacidad de bombeo, es turbulento ( $\text{Re} = 4182$ ), ideal para el buen funcionamiento del proceso, por que así se elimina la sedimentación del catalizador en los tubos por donde circula la solución.
- **Catalizador:** La concentración del catalizador  $\text{TiO}_2$  se trabajó entre 0.05 y 0.5 gr/L.
- **pH:** Para el pH el intervalo trabajado fue de 3.0-8.0.
- **Peróxido de hidrógeno:** este se trabajó entre 0.5 y 2 ml/L.

El tiempo de recirculación para este caso fue de una hora para todos los ensayos.

**TABLA 5. Variables de entrada**

Factor	Unidades	Nivel		
		-1	0	1
pH	-----	3.0	5.5	8
Concentración de $\text{TiO}_2$	g/L	0.05	0.275	0.5
Peróxido de Hidrógeno	ml/L	0.5	1.25	2.0

#### 5.4.2.2 Variables de Respuesta

La variable de respuesta a medir fue el porcentaje de decoloración.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores y utilizando el software estadístico Statgraphics 5.0, se obtuvo un diseño con 15 experimentos los cuales fueron realizados con una réplica. A continuación se presentan la programación de cada uno de los ensayos a realizar.

**TABLA 6. Diseño de Experimentos Caso 2**

Ensayo	pH	Concentración de $\text{TiO}_2$ (g/l)	Peróxido de Hidrógeno (ml/l)
1	5,5	0.05	0.5
2	8	0.5	1.25
3	3	0.275	0.5
4	5.5	0.05	2
5	3	0.05	1.25
6	8	0.275	0.5

Ensayo	pH	Concentración de TiO <sub>2</sub> (g/l)	Peróxido de Hidrógeno (ml/l)
7	8	0.05	1.25
8	5.5	0.275	1.25
9	3	0.275	2
10	5.5	0.275	1.25
11	3	0.5	1.25
12	8	0.275	2
13	5.5	0.5	2
14	5.5	0.275	1.25
15	5.5	0.5	0.5

## 5.5 Análisis de Resultados

Para cada caso de estudio se realizó un análisis estadístico, empleando el software Statgraphics 5.0, donde se incluye: tabla ANOVA, Diagrama de Pareto y el valor óptimo de las variables que maximizan el porcentaje de decoloración en las muestras analizadas.

### 5.5.1 Caso 1

Los datos obtenidos después del análisis espectrofotométrico fueron los siguientes:

**TABLA 7. Resultados obtenidos mediante la medida fotométrica**

Ensayo	pH	Concentración de TiO <sub>2</sub> (mg/l)	Tiempo de recirculación (h)	% Decoloración
1	8	0.05	3	27,48
2	8	0.5	2	45,03
3	8	0.05	1	38,49
4	8	0.5	2	42,37
5	8	0.95	3	45,03
6	8	0.95	1	40,56
7	5	0.5	3	32,25
8	11	0.95	2	41,75
9	5	0.05	2	44,95
10	11	0.5	3	58,73
11	5	0.95	2	68,96
12	11	0.05	2	40,57
13	8	0.5	2	42,79
14	5	0.5	1	39,16
15	11	0.5	1	27,12
16	8	0.05	3	42,41
17	8	0.5	2	46,01
18	8	0.05	1	39,70
19	8	0.5	2	44,81
20	8	0.95	3	37,95
21	8	0.95	1	29,32
22	5	0.5	3	67,27
23	11	0.95	2	37,50
24	5	0.05	2	35,94
25	11	0.5	3	46,82
26	5	0.95	2	38,61
27	11	0.05	2	31,86
28	8	0.5	2	37,87
29	5	0.5	1	55,37
30	11	0.5	1	29,49

### 5.5.1.1 Análisis de varianza para el porcentaje de decoloración

**TABLA 8. Tabla ANOVA**

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Razón F	Valor P
A:pH	869.22	1	869.22	22.62	0.0001
B:TiO <sub>2</sub>	8.07	1	8.07	0.21	0.6521
C:Tiempo	429.42	1	429.42	11.17	0.0034
AA	62.18	1	62.18	1.62	0.2187
AB	4.50	1	4.50	0.12	0.7360
AC	21.22	1	21.22	0.55	0.4665
BB	662.17	1	662.17	17.23	0.0005
BC	39.69	1	39.69	1.03	0.3223
CC	82.72	1	82.72	2.15	0.1587
Error TOTAL	730.22	19	38.43		

$R^2 = 75.48 \%$

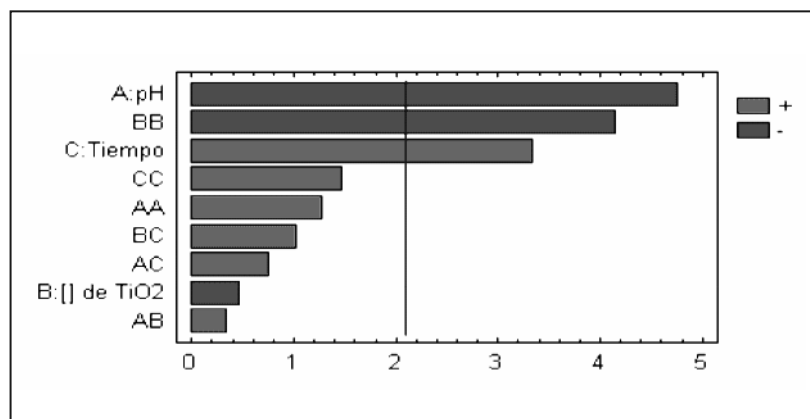
Por medio de la tabla 8 ANOVA, se pueden determinar los factores más significativos en el proceso de fotodegradación de los colorantes presentes en las aguas residuales tratadas. Se establece un nivel de confianza del 95% (error permisible del 5%), es decir, se aceptan como significativos aquellos que tengan un valor P (error) menor que 0.05. Según esto, los factores que más influyen en el proceso son: el pH y el tiempo. El término BB significa que la concentración de TiO<sub>2</sub> posee un comportamiento cuadrático con respecto al porcentaje de decoloración.

Se obtuvo un valor de  $R^2 = 75.48\%$  lo cual indica que el modelo explica en un 75.48% la variabilidad del porcentaje de decoloración.

#### 5.5.1.2 Diagrama de Pareto

En el diagrama de Pareto se pueden observar aquellas variables que son significativas en el proceso de fotodegradación, es decir, todas aquellas barras que sobrepasen la línea vertical en el diagrama, indican los factores e interacciones que afectan la variable de respuesta, en este caso, el porcentaje de decoloración.

**FIGURA 4**  
**Diagrama de Pareto**



Se evidencia entonces que el pH y la interacción catalizador-catalizador presentan un efecto inversamente proporcional al porcentaje de decoloración de las muestras, es decir, mientras menores sean estos factores, mayor será el porcentaje de decoloración. Caso contrario ocurre con el tiempo, el cual es directamente proporcional a la variable de respuesta.

**Meta:** Maximizar el porcentaje de Decoloración

### 5.5.1.3 Condiciones óptimas de operación

La siguiente tabla, muestra las condiciones óptimas de operación a las cuales el porcentaje de decoloración se maximiza. Estos datos son obtenidos del software Statgraphics 5.0:

**TABLA 9. Condiciones de Operación Óptimas**

Factor	Nivel bajo	Nivel alto	Óptimo
pH	5	11	5
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.95	0.52
Tiempo	1	3	3

### 5.5.2 Caso 2

En este caso se adicionó una variable al diseño de experimentos, la cual fue concentración de Peróxido de Hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para analizar su influencia en la fotodegradación de colorantes.

Cabe anotar que todos los experimentos fueron realizados con un tiempo de recirculación de 1 hora. Los datos obtenidos después del análisis espectrofotométrico fueron los siguientes:

**TABLA 10. Resultados obtenidos mediante el espectrofotómetro**

Ensayo	pH	Concentración de TiO <sub>2</sub> (mg/L)	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml/l)	% Decoloración
1	5.5	0.275	1.25	57.87
2	5.5	0.275	1.25	52.66
3	5.5	0.275	1.25	51.01
4	3	0.275	2	60.07
5	8	0.275	2	54.18
6	8	0.275	0.5	51.20
7	5.5	0.05	2	42.75
8	5.5	0.5	0.5	59.69
9	3	0.05	1.25	48.63
10	3	0.275	0.5	57.32
11	5.5	0.05	0.5	35.91
12	3	0.5	1.25	62.40
13	8	0.5	1.25	55.27
14	8	0.05	1.25	42.42
15	5.5	0.5	2	59.46
16	5.5	0.275	1.25	49.41

Ensayo	pH	Concentración de TiO <sub>2</sub> (mg/L)	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml/l)	% Decoloración
17	5.5	0.275	1.25	57,04
18	5.5	0.275	1.25	59,43
19	3	0.275	2	64,36
20	8	0.275	2	50,99
21	8	0.275	0.5	42,37
22	5.5	0.05	2	38,29
23	5.5	0.5	0.5	52,13
24	3	0.05	1.25	48,00
25	3	0.275	0.5	52,07
26	5.5	0.05	0.5	28,58
27	3	0.5	1.25	59,77
28	8	0.5	1.25	48,82
29	8	0.05	1.25	41,16
30	5.5	0.5	2	51,56

### 5.5.2.1 Análisis de varianza para el porcentaje de decoloración

TABLA 11. Tabla ANOVA

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Razón f	Valor P
A: TiO <sub>2</sub>	918.24	1	918.42	65.89	0.0000
B: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	101.20	1	101.20	7.26	0.0143
C: pH	273.99	1	273.99	19.66	0.0003
AA	284.42	1	284.42	20.41	0.0002
AB	47.53	1	47.53	3.41	0.0804
AC	3.16	1	3.16	0.23	0.6392
BB	64.04	1	64.04	4.60	0.0452
BC	1.48	1	1.48	0.11	0.7481
CC	32.15	1	32.15	2.31	0.1453
Error TOTAL	264.79	19	13.94		

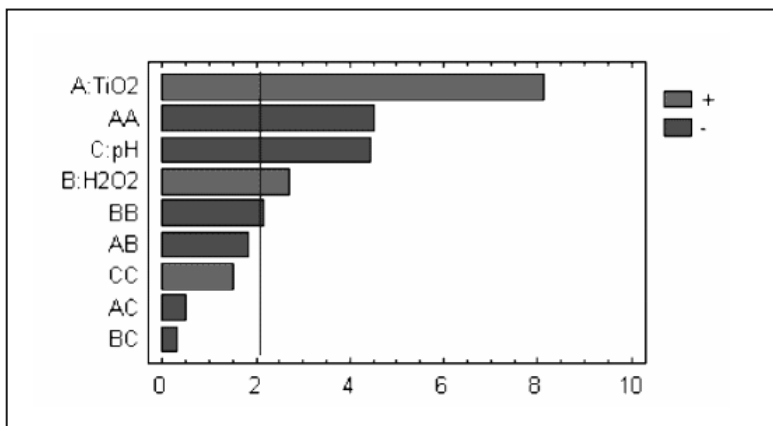
$$R^2 = 87.20\%$$

Según los resultados mostrados en la tabla 11 los factores que más influyen en el proceso son: Concentración de TiO<sub>2</sub>, Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH. Los términos AA y BB significan que la concentración de TiO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tienen un comportamiento cuadrático con respecto al porcentaje de decoloración.

Se obtuvo un valor de  $R^2 = 87.20\%$  lo cual indica que el modelo explica en un 87.20% la variabilidad del porcentaje de decoloración.

### 5.5.2.2 Diagrama de Pareto

FIGURA 5. Diagrama de Pareto



Se evidencia entonces que la concentración de TiO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presentan un efecto directamente proporcional al porcentaje de decoloración de las muestras, es decir, mientras mayores sean estos factores, mayor será el porcentaje de decoloración. Caso contrario ocurre con el pH y la interacción catalizador-catalizador los cuales son inversamente proporcionales a la variable de respuesta.

### 5.5.2.3 Condiciones óptimas de operación

La siguiente tabla, muestra las condiciones óptimas de operación a las cuales el porcentaje de decoloración se maximiza. Estos datos son obtenidos del software Statgraphics 5.0:

Meta: Maximizar el porcentaje de Decoloración

TABLA 12. Condiciones de Operación Óptimas

Factor	Nivel bajo	Nivel alto	Óptimo
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.5	0.41
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5	2	1.44
pH	3	8	3

## 5.6 Cinética de Reacción para la Degradación de Color

Para determinar la cinética de reacción se tomaron en cuenta solo los datos obtenidos en el caso 2, debido a que los resultados, fueron mucho mejores que los del caso 1.

Luego de realizar el análisis de los resultados reportados por el software Statgraphics 5.0, se obtuvieron las condiciones óptimas de operación descritas anteriormente y se procede a hacer los ensayos bajo estos parámetros, monitoreando constantemente el porcentaje de decoloración. El seguimiento se hizo cada 15 minutos durante las dos primeras horas

y luego se continuó en intervalos de 30 minutos hasta completar 4 horas. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

**TABLA 13**  
**Variación del porcentaje de Decoloración en el tiempo.**

Tiempo (min)	% Decoloración
0	0,00
15	60,95
30	62,18
45	63,99
60	67,32
75	67,29
90	71,11
105	73,36
150	75,07
165	76,15
180	76,84
210	78,27
240	78,08

Para efectos prácticos y poder realizar la gráfica de la velocidad de reacción, se utilizó una base de cálculo de 100 mg/l como concentración inicial de colorante. A continuación se presentan los valores obtenidos:

Al graficar los datos, se observa un comportamiento polinomial de grado dos con una correlación de 0,990, lo cual demuestra un excelente ajuste al modelo. (Ver Figura 6).

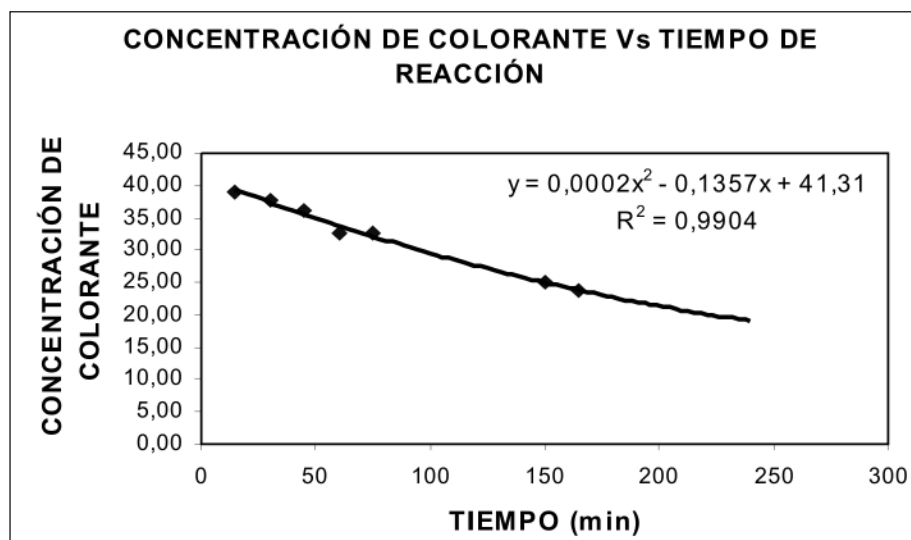
Según la literatura, los mecanismos de fotodegradación de varios colorantes se ajustan mejor al modelo de Langmuir –Hinshelwood (L-H). [Herrmann, 1999].

El modelo de L-H permite describir la cinética del proceso fotocatalítico con la siguiente ecuación:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{KC + 1}$$

Donde **K** representa la constante de equilibrio de adsorción del sustrato (Colorante) en la superficie del catalizador, **k** es la constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales, y **C** la concentración de colorante. [Mansilla, 2002].

**FIGURA 6. Concentración de la carga contaminante en el tiempo**



Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. En la práctica, se ha demostrado que otros mecanismos pueden igualmente conducir a la ecuación en mención, que debe considerarse como una ecuación empírica y sencilla que permite modelar el comportamiento del sistema. [Blanco, 2001].

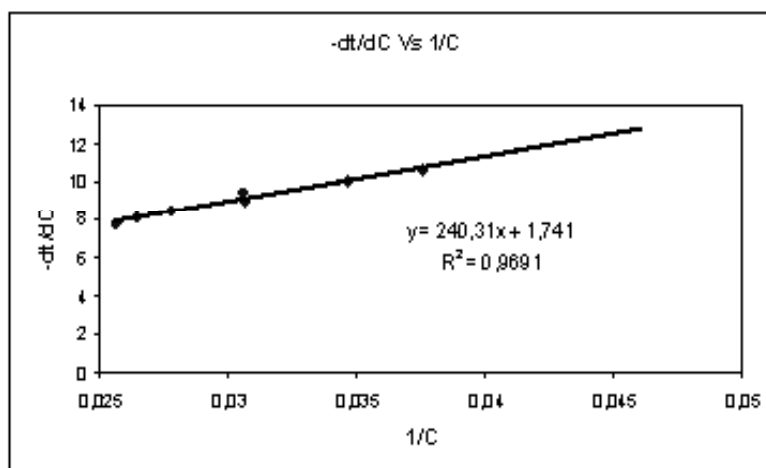
La ecuación que representa el modelo de L-H se puede linealizar para poder ajustar los datos experimentales y hallar las respectivas constantes:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{1}{k} * \frac{1}{C} + \frac{1}{kK}$$

Se puede observar, de la figura 7, que los datos muestran una alta correlación, 0,987, lo cual indica una excelente aproximación al modelo utilizado (L-H), y unos valores de constante de adsorción y velocidad bastante confiables.

A continuación se presentan los valores de **K** y **k** obtenidos a partir del modelo de L-H:

**FIGURA 7. Modelo de Langmuir-Hinshelwood**



**TABLA 14. Parámetros cinéticos de degradación para el modelo L-H**

CONSTANTE DE ADSORCIÓN (K)	7,25E-3 L mg <sup>-1</sup>
Constante cinética (k)	0,574 mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>

## 5.7 Degradación del Carbono Orgánico Total (COT)

La degradación de COT se hace con el fin de determinar el grado de mineralización de los componentes y es una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico. Cuando el COT disminuye totalmente se concluye que el material orgánico se convierte en CO<sub>2</sub> y agua. [Lachheb, 2002].

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

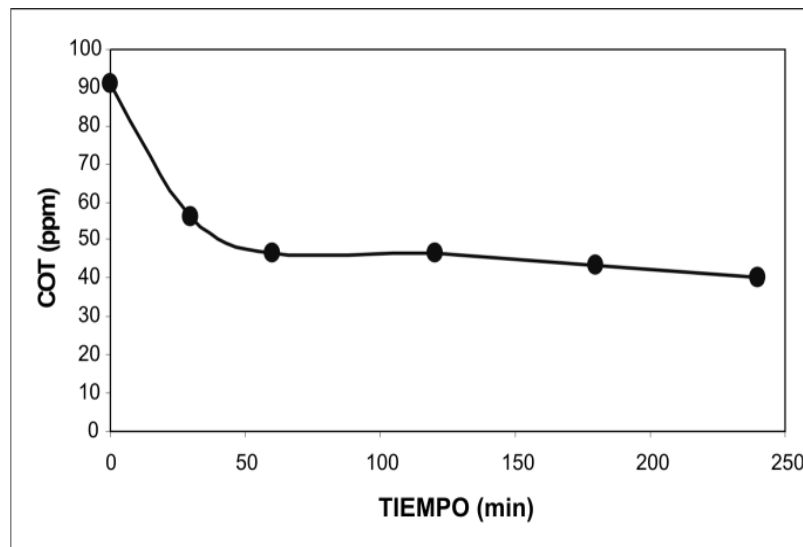


**TABLA 15. Resultados obtenidos del análisis de COT**

Tiempo (min)	COT (ppm)
0	90,79
30	55,89
60	46,53
120	46,71
180	43,51
240	40,23

Este experimento se llevó a cabo con las condiciones óptimas de operación descritas anteriormente.

A continuación se muestra la gráfica de los resultados obtenidos en la tabla 15:

**FIGURA 8. Comportamiento del COT durante el tiempo**

Según la figura 8, hubo una mineralización apreciable en la primera hora del experimento, luego se observa que los valores de COT permanecieron relativamente constantes en el tiempo restante. Esto indica que los contaminantes no fueron mineralizados completamente hasta  $\text{CO}_2$  y agua, sino que se transformaron en compuestos intermedios de oxidación [Saqib, 2001].

El porcentaje de mineralización fue del 56% según los resultados obtenidos en la tabla 15.

### 5.8 Degradación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

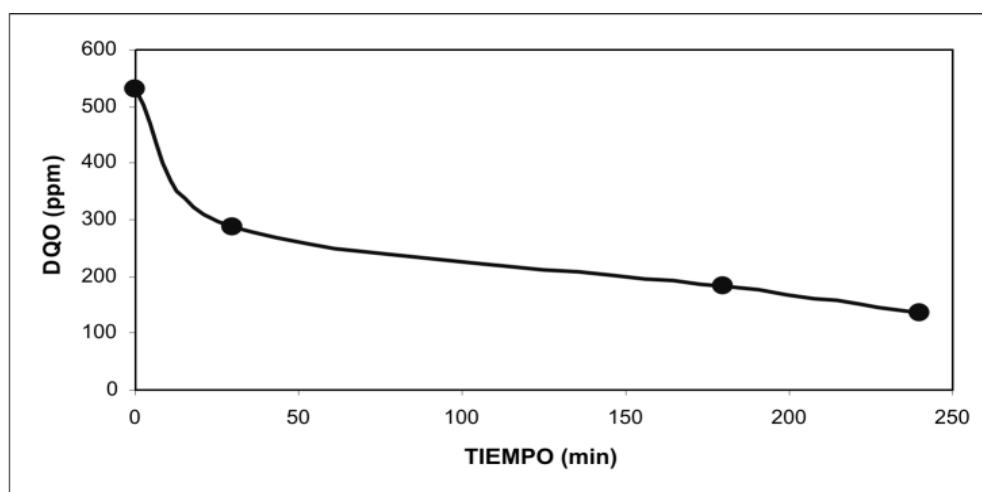
La degradación de DQO se hace con el fin de determinar el grado de avance de oxidación de los contaminantes. Los resultados obtenidos a partir del análisis de DQO, se muestran en la tabla 16.

**TABLA 16. Resultados obtenidos del análisis de DQO**

Tiempo (min)	DQO (ppm)
0	530
30	287
180	183
240	135

A continuación se muestra la gráfica de los resultados obtenidos en la tabla 16:

**FIGURA 9. Comportamiento de la DQO durante el tiempo**



En la figura 9, se puede observar como los valores de DQO presentan una disminución gradual en el tiempo, obteniéndose un porcentaje de oxidación del 75%.

### 5.9 Comparación del Porcentaje de Decoloración para Diferentes Casos

Se realizaron diferentes ensayos a las condiciones óptimas de operación con el fin de comparar el porcentaje de decoloración para casos diferentes a la fotocatalisis. En la tabla 17 se presentan los datos obtenidos y posteriormente su correspondiente gráfica.

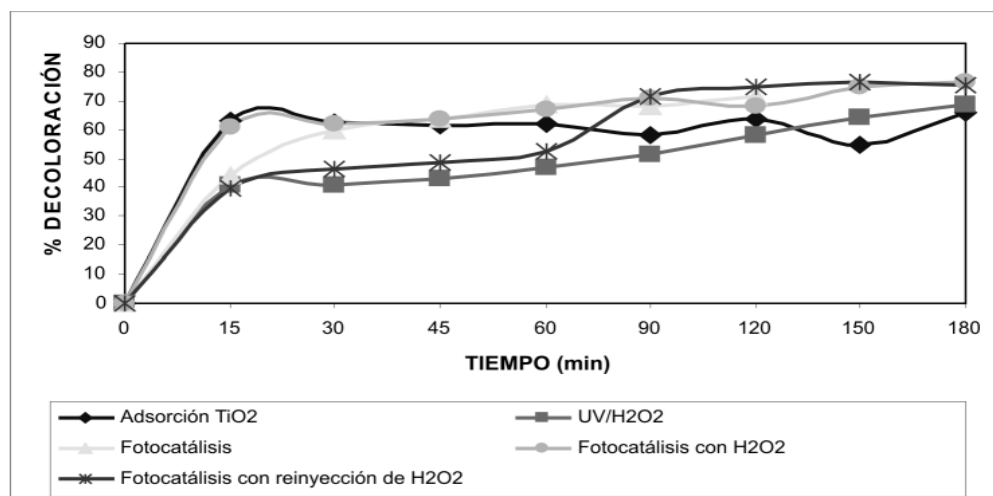
Para todos los casos comparativos se observa un aumento significativo del porcentaje de decoloración, sin embargo, la curva de fotocatalisis con  $H_2O_2$  presenta un comportamiento mas uniforme, además de arrojar mejores resultados al final de cada uno de los experimentos.

Se puede observar también que la fotocatalisis con reinyección de  $H_2O_2$  no presenta una diferencia significativa respecto a la fotocatalisis sin reinyección de  $H_2O_2$ , por lo tanto no sería económicamente viable adicionarle más peróxido.

TABLA 17. Porcentaje de decoloración para diferentes casos

Tiempo	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fotocatálisis	Fotocatálisis con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fotocatálisis con reinyección de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	0	0	0	0
15	40,98	44,28	60,95	39,90
30	40,98	60,05	62,18	46,12
45	43,01	63,65	63,99	48,83
60	46,78	68,54	67,32	52,34
90	51,49	68,33	71,11	71,60
120	57,86	71,41	68,33	74,89
150	64,34		75,07	76,36
180	68,78		76,84	75,40

FIGURA 10. Comparación del porcentaje de decoloración para diferentes casos



## 5.10 Conclusiones

Se concluye que:

- La Fotocatálisis Heterogénea es una alternativa viable técnicamente para el tratamiento de las aguas residuales provenientes del proceso de teñido de hilos industriales de la empresa y que puede hacerse extensiva a otras empresas del sector.
- Se encontraron valores óptimos de pH=5, Concentración de TiO<sub>2</sub> = 0.52 g/L y un tiempo de recirculación

de 3 horas, para un porcentaje de decoloración de 60.78%. Con el fin de alcanzar un porcentaje de decoloración mayor, se decidió adicionar un agente oxidante como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con el cual se alcanzó un porcentaje de decoloración de 64.03% en 1 hora a las siguientes condiciones óptimas de operación: pH = 3, concentración de TiO<sub>2</sub> = 0.413 g/L y una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1.44 ml/L.

- Con el fin de aumentar aun mas el porcentaje de decoloración se reinyectó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a las 2 horas de iniciado el experimento, obteniendo un porcentaje

de decoloración de 79.69% a las 4 horas, contra un 78.08% en el mismo intervalo de tiempo sin reinyección de  $H_2O_2$ , es decir, hubo un aumento del 2% en el porcentaje de decoloración. De lo anterior se puede concluir que no es viable hacer reinyección de  $H_2O_2$  ya que no hay un aumento significativo en el porcentaje de decoloración.

- La cinética de degradación se ajustan satisfactoriamente al modelo de Langmuir-Hinshelwood. Esta afirmación se refleja en la correlación obtenida de 0.9874. Los resultados de los parámetros cinéticos obtenidos fueron los siguientes: Constante cinética (k) de  $0.574 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  y constante de adsorción (K) de  $7.25E-3 \text{ L mg}^{-1}$ .
- Según el análisis de COT realizado a varias muestras en diferentes tiempos, se concluye que no hubo una mineralización total de los contaminantes a  $CO_2$  y agua, ya que después de 1 hora de iniciar el experimento, los valores de COT permanecieron relativamente constantes, lo cual indica la transformación en compuestos intermedios de oxidación.
- La fotólisis con  $H_2O_2$  muestra un porcentaje de decoloración apreciable respecto a la fotocatalisis con y sin  $H_2O_2$ , sin embargo, los resultados obtenidos por medio de fotocatalisis con  $H_2O_2$  muestran una mejor degradación de los colorantes en el tiempo.
- Debido a que la concentración del contaminante es un factor determinante en el proceso de fotocatalisis, el porcentaje de decoloración puede variar significativamente según la muestra que se trate, debido a que los efluentes de la empresa difieren entre si cada día, porque el proceso de teñido de los diferentes tipos de hilos varía según la fibra y el color pedido por el cliente, es decir que la concentración del contaminante es diferente cada día.

## 6. PROCESO DE DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO POR MEDIO DE FOTOCATÁLISIS

### 6.1 Metodología

En total se realizaron 36 ensayos, variando las condiciones iniciales de operación según lo establecido por el diseño de experimentos.

El procedimiento general que se utilizó para realizar cada uno de los ensayos fue el siguiente:

Alcanzadas las condiciones de operación, según el caso o experimento, se procedió a operar los interruptores del foto-reactor que encienden las fuentes de radiación UV y se empieza a contabilizar el tiempo de operación, mientras la solución recircula a través del sistema. Se debe hacer seguimiento y control del pH de la solución, cambios considerables en el pH, se deben regular con la adición de la sustancia respectiva según sea el caso (Hidróxido de sodio o ácido clorhídrico). De igual forma hay un monitoreo constante de la temperatura del proceso pero no se ejerce ningún tipo de control sobre ella por no ser un parámetro relevante, sin embargo, no se alcanzan en ninguno de los casos temperaturas superiores a los  $40^\circ \text{C}$ .

Una vez preparada la solución, se inició el bombeo hacia el foto-reactor donde se recirculó la solución por dos minutos aproximadamente para homogeneizar la mezcla y luego se encendió la lámpara de luz UV para dar inicio a la reacción.

La mezcla se dejó en recirculación por el tiempo indicado en cada ensayo, donde al final de cada proceso se tomó una muestra final, La toma de muestras se realiza directamente en un recipiente oscuro con capacidad de 125 ml para prevenir efectos de la luz sobre la solución, la cual se centrifugó durante 15 minutos a 4000 rpm para garantizar la separación del catalizador.

## 6.1.1 Materiales y Equipos

**TABLA 18. Materiales empleados en el proyecto**

Material	Marca	Presentación
Corriente residual real	---	Proveniente de la compañía productora de herbicidas
Ácido Clorhídrico	Representaciones DIVER Ltda	10 M
Hidróxido de potasio	Representaciones DIVER Ltda	Escamas
Dióxido de titanio	Degussa Hüls AG	Degussa P-25
Agua destilada	---	---
Peróxido de hidrógeno	CARLO ERBA	30% m/m en agua

En la siguiente lista se resumen los equipos de laboratorio usados para el desarrollo del proyecto:

- Foto-reactor
- Balanza Analítica Mettler Modelo AE100 con precisión de 0.0001 g.
- pHmetro  $\Omega$ Metrohm 744, resolución de 0.01.
- Material volumétrico: balones volumétricos de 250 ml, pipetas volumétricas de 1, 5, y 10 ml, beakers de 80 ml, probetas de 1000 ml.
- Otros: espátula, soporte universal, nuez sujetadora, varilla de vidrio para agitación, balde.

### 6.1.2 Método de medición de Carbono Orgánico Total (COT)

Debido a la exactitud y posibilidad de realización de este método en un laboratorio externo, se eligió el método de oxidación húmeda con persulfato de sodio y ácido ortofosfórico y una curva de calibración entre 1-50 mg/l con una correlación ( $r^2$ ) de 0.9998. EL equipo empleado fue un analizador de COT marca O-I-Analytical Modelo 1010.

### 6.1.3 Montaje del método de medición de la Demanda Química de Oxígeno

Los métodos normalizados para la medición de la Demanda Química de Oxígeno DQO son los siguientes: [Clesceri, 1998]

- Método a reflujo abierto
- Método colorimétrico
- Método a reflujo cerrado

Debido a la factibilidad para el montaje de la medición de DQO, se empleó el método a reflujo cerrado.

#### 6.1.3.1 Materiales y Equipos (medición DQO)

- Termo-reactor MERCK Modelo TR 420. Eléctrico (Tabla 19)
- Viales o cubetas reactivas
- Balanza analítica
- Microbureta
- Erlenmeyer de 50, 100 y 200 ml
- Balón volumétrico de 50, 100 y 200 ml
- Pipetas graduadas de 5 ml y 10 ml
- Pipetas volumétricas de 1 ml y 2 ml
- Probeta de 50, 100 y 200 ml

**TABLA 19.** Datos técnicos Termo-reactor MERCK Modelo TR 420

Tipo de reactor	Termostato seco con cubierta protectora
Compartimentos para las cubetas	2 x 12 Compartimentos para cubetas reactivas de $16 \pm 0.2$ mm
Tiempos de reacción ajustables	30 min, 60 min, 120 min (por medio de programas fijos) 8 opciones libremente programables: 0... 180 min
Ajuste de temperaturas	100°C, 120°C, 148°C por medio de programas fijos y 8 opciones programables libremente: Temperatura ambiente... 170°C
Exactitud de regulación	$\pm 1^\circ\text{C} \pm 1$ dígito
Protección contra sobretemperaturas	$190^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$
Tiempo de calentamiento con la unidad térmica vacía, de 25°C a	100°C aprox. 5 min 120°C aprox. 7 min 148°C aprox. 10 min
Temperatura de la caja a una temperatura exterior de 25°C	< 30°C a una temperatura de la unidad térmica de 148°C
Suministro eléctrico	230 VAC 50 Hz $\pm 15\%$ 115 VAC 60 Hz $\pm 15\%$ Consumo eléctrico: 560 W Fusibles: 2 x 6.3 AT
Caja	Material sintético PC ABS, reciclable, resistente a temperaturas altas
Temperatura ambiental	de almacenamiento -25°C hasta +65°C de funcionamiento +5°C hasta +40°C
Dimensiones (largo x ancho x alto)	292 x 245 x 180 mm
Peso	3.6 kg

#### 6.1.4 Medición de la concentración del Ácido 2,4-diclorofenoxiacético y Biodegradabilidad

Debido a que las muestras están en medio acuoso se deben pasar a un solvente orgánico por medio de cartuchos de extracción en fase sólida de 3 cm<sup>3</sup> de capacidad y eluyéndolos luego con una solución de Acetato de Etilo - Hexano en una relación 1:1. Después de tenerlos en este solvente se inyecta en el cromatógrafo, cuyas condiciones son:

- Temperatura del puerto de inyección: 290° C.
- Gas de arrastre Helio a 3.5 ml/min.
- Columna empleada: HP-5
- Rampa de temperatura del horno: inicia en 60° C subiendo hasta a 200° C a una tasa de 40° C/min,

después de la cual sube hasta 240°C a una tasa de 10° C/min, en donde se estabiliza por un tiempo de 2 minutos.

- El detector utilizado fue un UECD a 325°C.
- El software para la toma de datos es un Chem-Station suministrado por Agilent.

Se empleó una curva de calibración con ácido 2,4-diclorofenoxiacético en un rango de 0.01ppm a 0.1ppm con una correlación de 0.9987.

Para el cálculo de la biodegradabilidad de la muestra antes y después del proceso, se hace necesario la medición de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), en donde se hace necesario la adaptación previa de los microorganismos empleados para la medición. El método

analítico empleado para esta prueba es la incubación en frasco winkler.

## 6.2 Foto-Reactor

El foto-reactor tubular es construido en vidrio borosilicato (Pyrex), cubierto por una carcaza que evita el paso de la radiación UV hacia el exterior y además soportara el reactor, las demás fuentes de radiación UV y los accesorios de las conexiones eléctricas requeridas. El foto-reactor posee las siguientes partes, zona de reacción tubular en vidrio de borosilicato, la carcaza, cinco fuentes de radiación UV (a 254 nm 1 interior y 4 exteriores), las partes y conexiones eléctricas (balastos electrónicos, cables, sockets y contactores), la bomba, tanque de alimentación y mangueras.

Foto-reactor. De forma anular, de tubos concéntricos construida en vidrio de borosilicato por ser un material con alta transmitancia a la radiación UV y relativamente de bajo costo en comparación con otros materiales como el cuarzo. Consta de 2 tubos concéntricos entre los cuales circula el fluido, el primero de menor diámetro en cuyo interior va una fuente de radiación UV y un segundo de mayor diámetro con dos orificios de entrada y salida del fluido; los tubos concéntricos están unidos con 2 tapones o cabezales a cada extremo con sus respectivos empaques y abrazaderas metálicas. [Gil, 2005]

## 6.3 Procedimientos de Operación

A pesar de ser un foto-reactor de configuración geométrica diferente al utilizado en el numeral 5 el procedimiento de operación es similar.

## 6.4 Diseño de Experimentos

### 6.4.1 Superficie de respuesta

La metodología de superficie de respuesta (RSM, por sus siglas en inglés) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por varias variables y el objetivo es optimizar esta respuesta. [Montgomery, 2000].

### 6.4.2 Variables de entrada

A pesar del gran número de variables que afectan el proceso fotocatalítico, se eligieron 4 parámetros para el diseño de experimentos: pH, concentración de catalizador, concentración de peróxido de hidrógeno y potencia de radiación, con base en los parámetros más influyentes dentro del proceso fotocatalítico. El tiempo de recirculación fue fijado en un valor constante de 1 hora.

- pH. El  $\text{TiO}_2$  es anfótero y funciona adecuada y eficientemente a pH neutros. Por ello, el intervalo de operación para el caso de estudio fue seleccionado entre 3-8.
- Concentración de catalizador. Publicaciones de investigaciones previas reportan concentraciones de catalizador desde cientos de mg/L hasta 1 ó 2 g/L, que varían dependiendo del diseño del foto-reactor, contaminante a degradar y la potencia de radiación [Chiang, 2003; Augugliaro, 1999]. Con base en experimentos preliminares, se determinó intervalo entre 0.05 g/L y 0.5 g/L, debido al apantallamiento óptico que se producía a concentraciones mayores.
- Potencia de radiación. La variación de la potencia de radiación se refiere a la variación de la intensidad de la radiación o variación del número de fuentes de radiación a una distancia fija (variación de la cantidad de lumen). La bibliografía reporta investigaciones con una gran diversidad en cuanto a la potencia utilizada en los foto-reactores, sin embargo, en el caso de estudio la potencia es un parámetro limitante del diseño y sólo se puede variar en el intervalo de 30W – 150W. Por considerar 30W una potencia de radiación muy baja que no alcanza a dar resultados considerables en los tiempos de operación estimados, el intervalo de potencia de radiación se estableció entre 90W y 150W.
- Concentración de peróxido de hidrógeno. Según reportes bibliográficos se requieren altas concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pero igualmente, muy altas concentraciones producen reacciones competitivas

con un efecto inhibitorio [Doménech, 2001]. Se elige el intervalo de operación de 0 a 2 mL de peróxido de hidrógeno por litro de solución para el caso de estudio, por tratarse de un agente coayudante del proceso.

#### 6.4.3 Variables de respuesta

Las variables de respuesta son la concentración de Carbono Orgánico total (COT) y la Demanda Química de Oxígeno DQO de la muestra. El objetivo del diseño es minimizar estas variables de respuesta en el intervalo estimado de las variables de entrada.

### 6.5 Diseño de experimentos Caso de Estudio

#### 6.5.1 Experimentos Preliminares

Se realizaron algunos experimentos preliminares para probar la efectividad de la técnica en la degradación del

ácido 2,4-D. La reducción en la concentración de este compuesto fue del 15.8%. Las condiciones de operación para este experimento fueron:

- pH: 4.5
- Potencia: 150 W
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0 mL/L
- TiO<sub>2</sub>: 0.2 gr/L

#### 6.5.2 Caso de estudio

Se realiza el diseño de experimentos utilizando el Software Statgraphics 5.0.

Resulta necesario, para el caso de estudio, fijar un valor para uno de los parámetros que influyen en el proceso. Dicho parámetro es el tiempo de recirculación, el cual se fija en 1 hora, debido a que posteriormente se realizará el estudio cinético.

**TABLA 20. Resumen del diseño de experimentos**

Clase	Superficie de respuesta
Nombre	Diseño compuesto Drapper-Lin small
Características	Cara centrada
Número de factores experimentales	4
Número de respuestas	2
Número de ensayos	36
Número de bloques	2

**TABLA 21. Resumen de las variables del diseño**

Factor	Bajo	Alto	Unidades
pH	3	8	
Potencia	90	150	W
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0	2	ml/L
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.5	gr/L
COT	---	---	mg/l
DQO	---	---	mg/l



TABLA 22. Diseño de experimentos. [Statgraphics 5.0]

Nº	pH	TiO <sub>2</sub> (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml/L)	Potencia (W)	pH	TiO <sub>2</sub> (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml/L)	Potencia (W)
1	5.5	0.275	1	120	5.5	0.275	1	120
2	3	0.5	0	150	3	0.5	0	150
3	5.5	0.275	2	120	5.5	0.275	2	120
4	8	0.275	1	120	8	0.275	1	120
5	3	0.275	1	120	3	0.275	1	120
6	3	0.05	2	90	3	0.05	2	90
7	5.5	0.275	1	90	5.5	0.275	1	90
8	5.5	0.05	1	120	5.5	0.05	1	120
9	5.5	0.275	0	120	5.5	0.275	0	120
10	5.5	0.5	1	120	5.5	0.5	1	120
11	8	0.05	0	150	8	0.05	0	150
12	8	0.05	2	150	8	0.05	2	150
13	5.5	0.275	1	150	5.5	0.275	1	150
14	3	0.05	0	90	3	0.05	0	90
15	3	0.5	2	150	3	0.5	2	150
16	8	0.5	2	90	8	0.5	2	90
17	5.5	0.275	1	120	5.5	0.275	1	120
18	8	0.5	0	90	8	0.5	0	90

### 6.5.3 Experimentos para el estudio cinético

Halladas las condiciones óptimas del proceso se procede a realizar un experimento con dichas condiciones para determinar los parámetros cinéticos de la reacción.

## 6.6 Análisis de Resultados

TABLA 23. Resultados de las variables de respuesta

Bloque	Nº	pH	TiO <sub>2</sub> (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml/L)	Pot (W)	COT (ppm)	DQO (ppm)	COT (ppm) réplica	DQO (ppm) réplica
1	1	5.5	0.275	1	120	2138,38	11714,28	2215	12126,98
1	2	3	0.5	0	150	2236,75	11344,44	2003,75	12412,7
1	3	5.5	0.275	2	120	2571,375	10388,89	2143,25	11349,21
1	4	8	0.275	1	120	2075,25	12579,36	1930,25	13079,37
1	5	3	0.275	1	120	2042,25	14522,22	1845	15579,37
1	6	3	0.05	2	90	2254,5	11750	2162,6	13968,25
1	7	5.5	0.275	1	90	2041,25	11100	1964	14587,3
1	8	5.5	0.05	1	120	2192,25	9047,62	2319,5	11706,35
1	9	5.5	0.275	0	120	2350	10428,57	2191	11547,62
1	10	5.5	0.5	1	120	2410,5	11380,96	2350,8	14190,48
1	11	8	0.05	0	150	2170,25	13166,67	2273,75	13960,32
1	12	8	0.05	2	150	2450	15380,95	2343,25	17380,95
1	13	5.5	0.275	1	150	2100	11809,52	2150	14126,98
1	14	3	0.05	0	90	1990,25	9357,14	1844,5	10634,92
1	15	3	0.5	2	150	1690,5	7666,67	1750	9841,27
1	16	8	0.5	2	90	2240	18504	2388,15	17547,62
1	17	5.5	0.275	1	120	2130	14333,33	2060	18761,9
1	18	8	0.5	0	90	2375,25	14841,27	2380	12241,27

Por otro lado, la Tabla 24 muestra el análisis de varianza (ANOVA) de los resultados obtenidos para la variable de respuesta COT del diseño de experimentos.

**TABLA 24. Análisis de varianza (Tabla ANOVA) [Statgraphics, 5.0]**

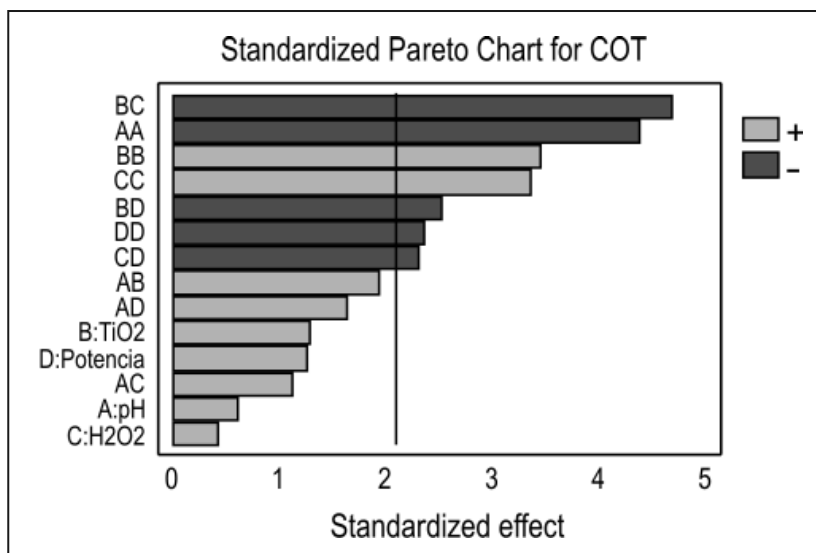
Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Relación-F	Valor-P
A: pH	3495.77	1	3495.77	0.35	0.5600
B: TiO <sub>2</sub>	15568.8	1	15568.8	1.56	0.2254
C: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1586.43	1	1586.43	0.16	0.6939
D: Potencia	14975.6	1	14975.6	1.51	0.2341
AA	188920	1	188920	18.99	0.0003
AB	35955.2	1	35955.2	3.61	0.0718
AC	12089	1	12089	1.22	0.2834
AD	25308.1	1	25308.1	2.54	0.1264
BB	116027	1	116027	11.66	0.0027
BC	215923	1	215923	21.70	0.0002
BD	61316.7	1	61316.7	6.16	0.0220
CC	109455	1	109455	11	0.0034
CD	51302.3	1	51302.3	5.16	0.0344
DD	53380.9	1	53380.9	5.37	0.0313
Bloques	36550.9	1	36550.9	3.65	0.0704
Error total	198965	20	9948.1		
Total (corr.)	1.41591e6	35			
R <sup>2</sup> = 86%					

El análisis de varianza indica los parámetros más influyentes en el proceso, con un intervalo de confianza del 95%, es decir, con un error máximo permisible del 5%. Todos aquellos factores o interacciones entre los mismos que obtengan un valor  $P < 0.05$  (última columna de la Tabla 24) serán considerados como los más relevantes en el proceso para obtener la máxima degradación del Carbono Orgánico Total. El modelo se ajusta y posee una correlación (valor de  $R^2$ ) de 86% lo cual indica que el modelo explica el 86% de las variaciones en la concentración del Carbono Orgánico Total COT.

El diagrama de Pareto estandarizado, mostrado en la Figura 11, es una representación gráfica del análisis de varianza donde igualmente se observan los factores más influyentes, en su respectivo orden, sobre el proceso de

reducción de la concentración de Carbono Orgánico Total COT. Los efectos negativos (-) son inversamente proporcionales a la variable de respuesta (concentración de Carbono Orgánico Total), mientras que los positivos (+) son efectos directamente proporcionales a la variable de respuesta. El diagrama incluye una línea vertical cuya ubicación depende del intervalo de confianza determinado (95% para el caso de estudio). Todo efecto que sobrepase la línea será de considerable significancia para el proceso. Del diagrama se observa claramente que los factores más influyentes sobre el proceso son las interacciones TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Potencia y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Potencia. Algunos factores por sí solos como la concentración de peróxido de hidrógeno y el pH no son muy relevantes para el caso de estudio.

**FIGURA 11. Diagrama de Pareto estandarizado para la Concentración de Carbono Orgánico Total (COT). [Statgraphics, 5.0]**



Lo anterior explica que las variables de entrada por si solas no afectan significativamente la concentración de COT.

Mediante el modelo se puede optimizar la variable de respuesta, para este caso, minimizando la concentración del Carbono Orgánico Total COT. La Tabla 25, resume los valores de los parámetros hallados por el modelo para obtener la mínima concentración del Carbono Orgánico Total COT.

**TABLA 25. Optimización de las variables de entrada para el proceso**

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	3	8	8
TiO <sub>2</sub> (g/L)	0.05	0.5	0.071
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml/L)	0	2	1
Potencia (W)	90	150	90

No es idóneo hablar de un óptimo estricto o global, sino de un óptimo local dentro del intervalo de estudio de las variables previamente establecidos.

Para hallar los parámetros cinéticos de la fotodegradación del ácido 2,4-D se realiza un ensayo a las condiciones óptimas halladas mediante el diseño de experimentos, monitoreando la concentración del ácido 2,4-D, la concentración de Carbono Orgánico Total COT y la Demanda Química de Oxígeno DQO en el tiempo.

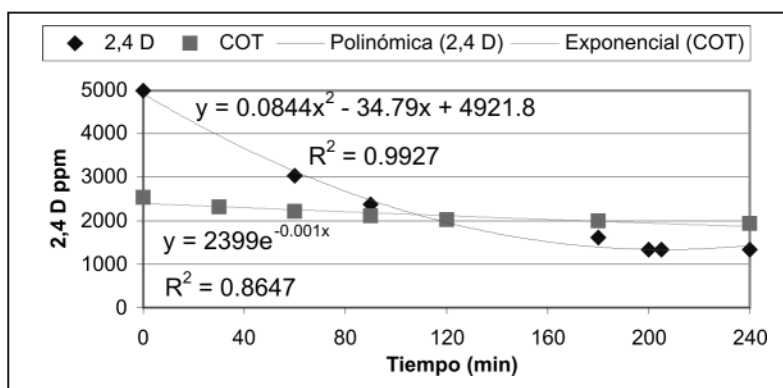
La Tabla 26, resume la variación en la concentración del Ácido 2,4-D, de COT y DQO para diferentes intervalos de tiempo durante 4 horas de recirculación.

**TABLA 26. Variación de las concentraciones del Ácido 2,4-D, COT y DQO durante 4 horas**

Tiempo (min)	Concentración Ácido 2,4-D (ppm)	Concentración de COT (ppm)	DQO (ppm)
0	5000	2529,63	19400
60	3042	2324,03	18356
90	2377,5	2218,55	17644
180	1608,5	2115,15	17044
200	1338,8	2020,15	16333
205	1335,73	2000,925	15288
240	1328,5	1929,65	14622

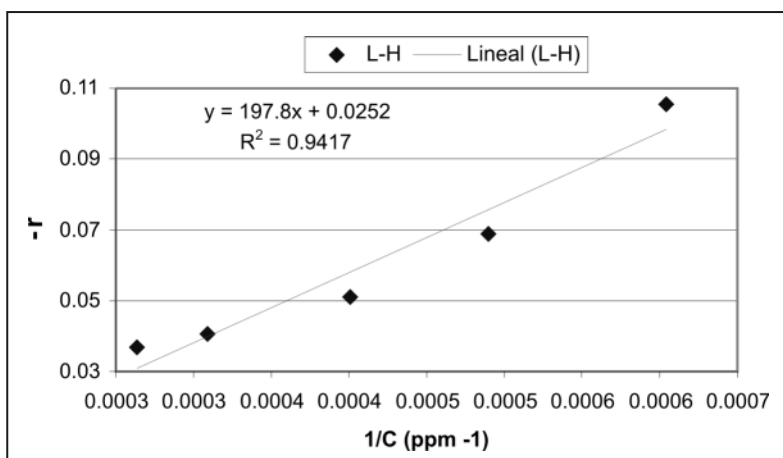
El comportamiento de la concentración del ácido 2,4-D en el tiempo muestra una tendencia polinomial (Figura 12) con una alta correlación de 0.9927 que respalda el excelente ajuste del modelo. Además, el comportamiento exponencial de mineralización del contaminante también es mostrado.

**FIGURA 12. Concentración de Ácido 2,4-D y COT en el tiempo**



El modelo Langmuir-Hinshelwood predice el comportamiento de la velocidad de reacción.

**FIGURA 13. Modelo Langmuir-Hinshelwood**



Los datos experimentales muestran una alta correlación de 0.9417 a este modelo que determina la confiabilidad de los valores de las constantes de velocidad y adsorción determinados a partir de esta ecuación.

En la Tabla 27, se muestran los valores hallados mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood para los parámetros cinéticos del proceso de fotodegradación.

**TABLA 27. Parámetros cinéticos del proceso de fotodegradación**

Constante cinética ( $k$ )	39.6825 mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
Constante de adsorción ( $K$ )	1.274E-4 L mg <sup>-1</sup>

El cálculo de la biodegradabilidad de las muestras antes y después del tratamiento es el siguiente:

ANTES: 0.24  
DESPUÉS: 0.34

Se observa que se presentó un aumento importante en la biodegradabilidad de las muestras después del tratamiento, muy cercano al valor recomendado, el cual es un valor mayor a 0.35 para que un efluente sea considerado biodegradable.

## 6.7 Conclusiones

Mediante el diseño de experimentos de superficie de respuesta, se logró optimizar el proceso de fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético dentro del intervalo de las variables estudiado y contemplado en el diseño. Los valores óptimos encontrados fueron pH 8, concentración de catalizador 0.071 g/L, potencia de radiación 90 W y concentración de peróxido de hidrógeno (al 30% en agua m/m) 1 ml/L.

Para las condiciones óptimas se obtuvo un porcentaje de reducción de la concentración del ácido 2,4-diclorofenoxiacético del 73.43% en un tiempo de recirculación de 4 horas. Para alcanzar el 100% de degradación para la concentración del ácido 2,4-diclorofenoxiacético se podría continuar el proceso prolongando aún más el tiempo de recirculación, sin embargo, resultaría mejor estudiar la posibilidad de acoplar un proceso biológico posterior. Cabe anotar además, que la concentración inicial del ácido 2,4-diclorofenoxiacético es muy alta, por lo que el porcentaje de degradación conseguido puede considerarse muy alto, considerando que es una muestra real y que en ella esta contenida una mezcla de sustancias orgánicas e inorgánicas.

Los parámetros más relevantes que gobiernan el proceso de fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético son las interacciones TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Potencia y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Potencia. Algunos factores por sí solos como la concentración de peróxido de hidrógeno y el pH no son muy relevantes para el caso de estudio.

Para el caso de estudio, la fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético se ajusta al mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

Aunque hubo un aumento considerable de la biodegradabilidad de las muestras después del tratamiento, cabe notar que no es suficiente para considerarlas como biodegradables.

Para las condiciones óptimas se obtuvo un porcentaje de reducción de la concentración de Carbono Orgánico Total (COT) presente en la muestra del 23.72% en un tiempo de recirculación de 4 horas, es decir, no hubo mineralización completa de la carga orgánica presente. De igual forma, se obtuvo un porcentaje de reducción de la Demanda Química de Oxígeno del 24.63% en el mismo tiempo de recirculación.

## 7. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LA FABRICACIÓN DE BEBIDAS ISOTÓNICAS

### 7.1 Metodología

Se realizó un estudio experimental de la degradación del color y de la carga contaminante presente en agua residual proveniente de la fabricación de bebidas isotónicas. Para la fotocatalisis heterogénea la degradación estuvo mediada por un semiconductor,  $\text{TiO}_2$ , luz ultravioleta y peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como agente oxidante externo. Para la fotocatalisis homogénea la degradación estuvo mediada por el catalizador  $\text{FeSO}_4$ , peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y luz ultravioleta. El estudio se realizó bajo dos puntos de vista diferentes: decoloración, teniendo como variable de respuesta disminución del color y mineralización, considerando la disminución de la Demanda Química de Oxígeno.

### 7.2 Materiales, Equipos y Métodos

#### 7.2.1 Materiales

**TABLA 28. Materiales empleados en el proyecto**

Material	Marca	Presentación	Otros
Ácido sulfúrico	MERCK	Líquido incoloro	Grado analítico 98%
Hidróxido de sodio	BELLCHEM	Escamas	-----
Dióxido de titanio	DEGUSSA-HÜLS AG	Polvo entre incoloro y cristalino blanco	Degussa P-25
Agua destilada	-----	-----	-----
Peróxido de hidrógeno	Representaciones DIVER Ltda.	Líquido	30% m/m en agua
Corriente residual	-----	De industria alimenticia (Bebidas Isotónicas)	-----
Sulfato de hierro	MERCK	Cristales	-----
Solución digestora	-----	-----	Reactivo preparado en el laboratorio
Ferroína	-----	-----	Reactivo preparado en el laboratorio
FAS	-----	-----	Reactivo preparado en el laboratorio

**TABLA 29. Equipos de laboratorio usados para el desarrollo del proyecto**

Equipo	Marca	Especificaciones
Balanza Adventurer TM	OHAUS	Eléctrica
Plancha con agitador magnético.	VELP SCIENTIFICA	Tipo ARE
pHmetro	METROHM 744	Resolución de 0.01, 60 HZ (frecuencia)
Centrífuga Universal	HETTICH	0-18000 r.p.m, 60 Hz (frecuencia), 5700 nm (energía cinética), 1.2 Kg/dm <sup>3</sup> , 110 V (voltaje), 350 W (potencia)
Termo-reactor	Merck	Modelo universal 16

Equipo	Marca	Especificaciones
Espectrofotómetro	SPECTRONIC	325-1100 nm
Foto-reactor CPC	Autoconstrucción	-----
Foto-reactor	MIGHTY PURE modelo MP36B	-----
Bomba de vacío	BUCHI	B169

Material volumétrico:

- Balones volumétricos de 25 ml, 50 ml, 100 ml, 200 ml, 1000ml, 2000ml.
- Pipetas volumétricas de 10 ml.
- Micropipeta Pipetman (1ml)
- Beakers de 50 ml, 200 ml, 600 ml.

Otros: espátula, soporte universal, nuez sujetadora, varilla de vidrio para agitación, baldes (10 litros), vidrio reloj, cronómetro, recipientes color ámbar para el almacenamiento de muestras (250 ml).

## 7.2.2 Equipos

### 7.2.2.1 Foto-reactor empleado

**FIGURA 14. Foto-reactor CPC utilizado para los experimentos**



El foto-reactor cuenta con una fuente de luz UV aportada por 20 lámparas de 252 nm: 10 de 30 W y 10 de 15 W de potencia que irradian su interior. Esta luz es reflejada por una lámina cóncava de aluminio con un radio de 15 cm. y un espesor de 2 mm. Además el equipo posee 10 tubos de diámetro externo 3 cm y longitud 150 cm,

por donde circula el agua residual a tratar, los tubos están conectados por medio de dos codos y un niple de PVC en uno de sus lados y por dos “tes” y un niple en el otro para facilitar su limpieza. Su soporte estructural esta hecho de hierro con una tapa superior que impide la dispersión de la luz y que a su vez sirve como base para las lámparas UV. El equipo posee dos tanques en la parte inferior de 10 litros cada uno para la alimentación del Foto-reactor. Caudal de operación 0.1479 L/s y el volumen iluminado 9.24 Litros. [Gil, 2005]

### 7.2.2.1.1 Procedimientos de operación

A pesar de ser un foto-reactor de configuración geométrica diferente a los utilizados en los numerales 5,6 el procedimiento de operación es similar.

### 7.2.2.1.2 Espectrofotómetro empleado

Se utilizó el mismo espectrofotómetro mencionado en el numeral 5.2.4 página 12.

## 7.2.3 Métodos

### 7.2.3.1 Medición micro DQO reflujo cerrado

Este método se realiza para determinar la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo.

### 7.2.3.2 Eliminación del peróxido de hidrógeno por medio del método de la Catalasa

La reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno en ausencia de catalizador es muy lenta pues se debe sobrepasar una elevada barrera energética. Es por esto que utilizando la enzima catalasa, se logran

resultados de remoción de una manera más rápida, además se trata de un catalizador altamente selectivo hacia la descomposición del peróxido de hidrógeno, lo que disminuye el riesgo de interferencias ocasionadas por reacciones secundarias originadas por el uso de otros sistemas catalíticos [Greenberg, 1985].

Reactivos:

- Catalasa de hígado de bovino de Sigma-Aldrich de 2300 unidades/mg, una unidad descompone 1.0  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por minuto a pH 7 y 25 °C.
- Agua destilada
- Soluciones de NaOH 1N, 0.1N, 0.01N, para ajuste de pH [Greenberg, 1985].

### 7.2.3.3 Determinación espectrofotométrica del porcentaje de decoloración

Se introduce 3 mL de la muestra en las celdas de medición, en la primera celda se coloca el blanco. A las otras se les adiciona las diferentes muestras obtenidas del proceso fotocatalítico. Las medidas de absorbancia de dichas disoluciones se realizan a la longitud de onda de 350-650 nm en alta resolución, tomando la absorbancia alrededor de 503 nm.

El porcentaje de decoloración para una mezcla de colorantes puede ser calculado por medio de las mediciones de las absorbancias en la región visible (350-650 nm) tanto para la muestra original como la tratada, la diferencia entre estos dos espectros brinda la información acerca de la reducción del colorante.

Se determinó el porcentaje de decoloración por medio de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Decoloración} = \frac{\sum A_a - \sum A_b}{\sum A_a} \times 100$$

Donde:

Aa: absorbancia de la muestra original

Ab: absorbancia de la muestra tratada. [Londoño, 2001].

## 7.3 Diseño de Experimentos

La utilización de los modelos de diseño de experimentos se basa en la experimentación y en el análisis de los resultados que se obtienen en un experimento bien planificado. El diseño experimental es útil para la estimación de la superficie de respuesta e incluye la capacidad de estimar el error experimental y tener en cuenta una prueba de la falta de ajuste del modelo (Tabla ANOVA). El diseño también proporciona estimaciones eficientes de los coeficientes del modelo y predice las respuestas. [Montgomery, 2000].

### 7.3.1 Características del diseño de experimentos

El proceso de fotodegradación del colorante contenido en el agua residual se realizó mediante la aplicación de dos tipos de fotocatalisis:

- Heterogénea, empleando  $\text{TiO}_2$  como catalizador.
- Homogénea (reactivo Fenton), en presencia de la combinación  $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ .

Se realizaron algunos ensayos preliminares con el fin de determinar si el proceso fotocatalítico constituía una buena opción para tratar la muestra. Además, determinar los niveles necesarios de las variables a emplear en el proceso: pH, concentración de catalizador y concentración de peróxido de hidrógeno. Se definió el tipo de Foto-reactor y sus respectivas variables de operación, tales como volumen y caudal.

Se seleccionó el diseño de experimentos de Box Behnken, para la realización de cada una de los ensayos experimentales y posterior determinación de los factores fundamentales en el proceso. A continuación, se muestra la descripción y las especificaciones de los dos tipos de procesos fotocatalíticos trabajados para el desarrollo de este proyecto.

#### 7.3.1.1 Fotocatálisis Heterogénea

Para la fotocatalisis heterogénea la degradación estuvo mediada por un semiconductor,  $\text{TiO}_2$ , luz ultravioleta y



peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como agente oxidante externo. Se realizaron 15 ensayos y sus réplicas.

**Variables de entrada.** Se eligieron 3 parámetros para el diseño de experimentos: pH, concentración de catalizador y concentración de peróxido de hidrógeno, teniendo como referencia los parámetros más influyentes dentro del proceso fotocatalítico. El tiempo de recirculación fue fijado en un valor constante de 2 horas, de acuerdo a estudios preliminares y con el objetivo de conocer el comportamiento del agua residual a tratar en el proceso fotocatalítico.

**TABLA 30. Variables de entrada**

Factor	Bajo	Alto
pH	3	5
TiO <sub>2</sub> (g/L)	0.1	0.5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	0	2

**pH.** Se escoge un intervalo ente 3 y 5 debido a que en este margen el catalizador presenta una carga superficial

que favorece la adsorción de los dos contaminantes además de garantizar que el valor medio corresponde al pH natural del agua residual a tratar.

**Concentración de catalizador.** Con base en experimentos preliminares, se determinó un intervalo de operación entre 0.1 - 0.5 g/L, debido a que posiblemente pueda producirse apantallamiento óptico con la utilización de concentraciones mayores de TiO<sub>2</sub>.

**Concentración de peróxido de hidrógeno.** Se elige el intervalo de operación de 0-2 g/L de peróxido de hidrógeno para este caso, por tratarse de un agente de mucha ayuda para el desarrollo del proceso.

**Variables de respuesta.** La variable de respuesta es el porcentaje de reducción de color. Para la cuantificación final del colorante, se realizó para cada muestra la medición de la absorbancia utilizando el espectrofotómetro.

El resumen del diseño de experimentos se muestra a continuación:

**TABLA 31. Diseño experimentos Fotocatálisis Heterogénea. [Statgraphics 5.0]**

Clase	Superficie de respuesta
Nombre	Box Behnken
Características	Aleatorio
Número de factores experimentales	3
Número de respuestas	1
Número de ensayos	15
Número de bloques	2

**TABLA 32. Bloque de experimentos Fotocatálisis Heterogénea**

Experimento	TiO <sub>2</sub> (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	pH	RÉPLICA		
				TiO <sub>2</sub> (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	pH
1	0.1	1	5	0.1	1	5
2	0.1	1	3	0.1	1	3
3	0.3	1	4	0.3	1	4
4	0.3	1	4	0.3	1	4
5	0.5	1	3	0.5	1	3
6	0.1	2	4	0.1	2	4
7	0.3	0	3	0.3	0	3
8	0.1	0	4	0.1	0	4
9	0.5	1	5	0.5	1	5
10	0.3	2	5	0.3	2	5
11	0.5	2	4	0.5	2	4
12	0.5	0	4	0.5	0	4
13	0.3	2	3	0.3	2	3
14	0.3	0	5	0.3	0	5
15	0.3	1	4	0.3	1	4

### 7.3.1.2 Fotocatálisis Homogénea

Para la fotocatalisis homogénea la degradación estuvo mediada por el catalizador FeSO<sub>4</sub>, peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y luz ultravioleta. Se realizaron 9 ensayos con su respectiva réplica.

VARIABLES DE ENTRADA. Se eligieron 2 parámetros para el diseño de experimentos: concentración de catalizador y concentración de peróxido de hidrógeno, teniendo en cuenta que el reactivo de Fenton trabaja a pH=3, debido a que a valores mayores de 3 precipita el hierro en forma de hidróxidos [Hincapié, 2003], obteniendo mejores resultados y alcanzando una significativa degradación de los contaminantes orgánicos [Andreozzi, 1999; Fallmann, 1995; Legrini, 1993; Palmisano, 1989]. El tiempo de recirculación fue fijado en 2 horas, teniendo en cuenta estudios preliminares y con el objetivo de conocer el comportamiento del agua residual a tratar en el proceso fotocatalítico.

**TABLA 33. Variables de entrada Fotocatálisis Homogénea**

Factor	Bajo	Alto
FeSO <sub>4</sub> (g/L)	0.01	0.03
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	1	3

### Concentración de catalizador

Con base en experimentos preliminares, se determinó un intervalo de operación entre 0.01 - 0.03 g/L de Fe<sup>+2</sup>. Se escogió este valor máximo para cumplir con la reglamentación de hierro que puede estar presente en aguas, decreto 475 de 1998, capítulo 3.

Concentración de peróxido de hidrógeno. Se elige el intervalo de operación de 1 - 3 g/L de peróxido de hidrógeno para este caso, por tratarse de un agente indispensable para llevar a cabo la reacción. Según reportes bibliográficos se requieren altas concentraciones

de  $H_2O_2$ , pero igualmente, muy altas concentraciones producen reacciones competitivas con un efecto inhibitorio [Doménech, 2001].

**Variables de respuesta.** La variable de respuesta es el porcentaje de decoloración. Para la cuantificación final del colorante, se realizó para cada muestra la medición de la absorbancia utilizando el espectrofotómetro.

El resumen del diseño de experimentos se muestra a continuación:

**TABLA 34. Diseño experimentos Fotocatálisis Homogénea. [Statgraphics 5.0]**

Clase	Superficie de respuesta
Nombre	Box Behnken
Características	Aleatorio
Número de factores experimentales	2
Número de respuestas	1
Número de ensayos	9
Número de bloques	2

**TABLA 35. Bloque de experimentos Fotocatálisis Homogénea**

Experimento	Fe (g/L)	$H_2O_2$ (g/L)	RÉPLICA	
			Fe (g/L)	$H_2O_2$ (g/L)
1	0.03	2	0.03	2
2	0.01	3	0.01	3
3	0.01	1	0.01	1
4	0.01	2	0.01	2
5	0.03	3	0.03	3
6	0.02	3	0.02	3
7	0.03	1	0.03	1
8	0.02	2	0.02	2
9	0.02	1	0.02	1

### 7.3.1.3 Experimentos para el estudio cinético

Después de encontrar las condiciones óptimas del proceso se procede a realizar un experimento con dichas condiciones para determinar los parámetros cinéticos de la reacción. Para esto, se tomaron muestras en el Foto-reactor cada 30 minutos durante las primeras dos horas y luego cada hora, hasta completar 4 horas de reacción. Las muestras obtenidas de estos ensayos fueron analizadas mediante Espectrofotometría, Carbono Orgánico Total, Demanda Química de Oxígeno y Demanda Bioquímica de Oxígeno.

## 7.4 Análisis de Resultados

Se realizó un análisis estadístico para cada uno de los tratamientos, fotocatalisis heterogénea y fotocatalisis homogénea, donde se incluye: Tabla ANOVA, diagrama de Pareto, valor óptimo de las variables, entre otros.

La nomenclatura empleada en el diseño de experimentos es:

CC: Concentración de catalizador (g/L)

CP: Concentración de peróxido de hidrógeno (g/L)

### 7.4.1 Fotocatálisis Heterogénea

Para el desarrollo de estos ensayos, se empleó el sistema  $TiO_2/H_2O_2/UV$ , con variaciones en sus parámetros de acuerdo al modelo experimental arrojado por Statgraphics,  $TiO_2$  como catalizador, durante un tiempo de recirculación de 2 horas.

#### 7.4.1.1 Resultados obtenidos en la reducción de color.

Los datos obtenidos del porcentaje de decoloración después de la medición fotométrica se resumen a continuación en la Tabla 36.

**TABLA 36. Resultados del porcentaje de decoloración – Fotocatálisis Heterogénea**

Fotocatálisis Heterogénea				
pH	CC	CP	% Decoloración	% Decoloración - réplica
5	0,1	1	72,08	73,85
3	0,1	1	95,05	94,7
4	0,3	1	88,69	88,34
4	0,3	1	86,22	85,51
3	0,5	1	97,17	96,82
4	0,1	2	86,57	78,09
3	0,3	0	90,11	89,75
4	0,1	0	86,93	61,13
5	0,5	1	56,54	59,36
5	0,3	2	61,13	62,9
4	0,5	2	71,38	72,08
4	0,5	0	49,82	50,53
3	0,3	2	91,52	89,4
5	0,3	0	67,49	66,08
4	0,3	1	86,93	87,28

#### 7.4.1.1.1. Análisis de Varianza

En la siguiente tabla se presentan los resultados del análisis de varianza para el porcentaje de decoloración en la fotocatalisis heterogénea.

**TABLA 37. Tabla ANOVA, porcentaje de decoloración, Fotocatálisis Heterogénea.  
[Statgraphics 5.0]**

Factor	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media Cuadrada	Relación-f	Valor-p
A:pH	3166.59	1	3166.59	76.91	0.0000
B:CC	560.506	1	560.506	13.61	0.0016
C:CP	164.032	1	164.032	3.98	0.0605
AA	2.95816	1	2.95816	0.07	0.7915
AB	146.804	1	146.804	3.57	0.0743
AC	14.045	1	14.045	0.34	0.5660
BB	372.084	1	372.084	9.04	0.0073
BC	87.8475	1	87.8475	2.13	0.1604
CC	813.702	1	813.702	19.76	0.0003
Bloques	33.7292	1	33.7292	0.82	0.3767
Error total	782.239	19	41.1705		
Total (corr)	6090.15	29			

De la Tabla 38 se obtiene:

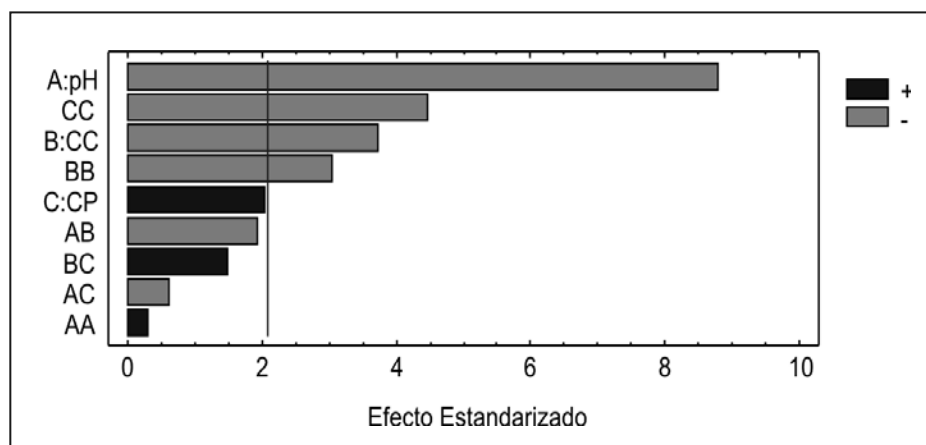
- Correlación:  $R^2=87.1557$
- Correlación ajustada para los grados de libertad:  
 $R^2=81.3757$

El análisis de varianza para el porcentaje de decoloración mostrado en la Tabla 38, indica los parámetros más determinantes en el proceso, con un intervalo de confiabilidad del 95%.

Se obtiene un  $R^2= 87.1557$ , lo cual permite definir que el modelo explica el 87.1557% de las variables que afectan la reducción de color. Los factores que poseen un valor- P inferior a 0.05 se consideran como los más importantes a la hora de obtener el máximo porcentaje de decoloración, tales como: pH,  $TiO_2$ ,  $TiO_2 - TiO_2$ , y  $H_2O_2 - H_2O_2$ .

#### 7.4.1.1.2 Diagrama de Pareto

**FIGURA 15. Diagrama de Pareto para la reducción de color**



Las barras que sobrepasan la línea vertical (nivel de confiabilidad 95%), son los factores de mayor incidencia en el resultado obtenido, para este caso los cuatro parámetros de mayor de incidencia en orden de importancia son: pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub>, todos ellos inversamente proporcionales (-) al porcentaje de decoloración.

#### 7.4.1.1.3 Condiciones óptimas de operación

Mediante el modelo es posible optimizar el porcentaje de decoloración de la muestra, a continuación se encuentran especificadas las combinaciones gracias a las cuales se maximiza finalmente la disminución del color.

**TABLA 38. Condiciones óptimas de operación para el porcentaje de decoloración, Fotocatálisis Heterogénea**

Factor	Inferior	Superior	Óptimo
pH	3	5	3
CC (g/L)	0,1	0,5	0,28643
CP (g/L)	0	2	1,20487

Luego de analizar los valores en los cuales la variable de respuesta (reducción del porcentaje de color) llega a su valor óptimo, se evidencia que para la concentración del catalizador TiO<sub>2</sub> y para el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> el valor óptimo se encuentra en el nivel medio de los parámetros fijados inicialmente ya que exceso de catalizador posiblemente induce al efecto pantalla producido por la cantidad de sólido disuelto, dando lugar al oscurecimiento de la corriente tratada y como consecuencia la reducción de penetración de luz ultravioleta.

El valor óptimo de pH se encuentra en el nivel inferior del intervalo fijado. Los compuestos aniónicos, como el contaminante a tratar, se adsorben preferiblemente sobre superficies cargadas positivamente, esto es, en bajos valores de pH. Lo anterior corrobora la información obtenida en el diagrama de Pareto, en este se observa que a menor pH (pH=3), mayor es el porcentaje de decoloración.

#### 7.4.1.2 Resultados obtenidos para la reducción de la Demanda Química de Oxígeno

A continuación en la Tabla 39 se resumen los resultados obtenidos después del tratamiento de fotocatalisis heterogénea.

**TABLA 39. Resultados de DQO**

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA				
pH	CC (g/L)	CP (g/L)	DQO (mg/L)	DQO (mg/L) - réplica
5	0,1	1	4301,05	4262,45
3	0,1	1	3987,14	4086,71
4	0,3	1	3841,55	3964,92
4	0,3	1	3795,62	3895,04
3	0,5	1	2672,28	2533,1
4	0,1	2	3998,4	4012,16
3	0,3	0	4258,21	4144
4	0,1	0	3765,33	4301,75
5	0,5	1	3638,99	2854,42
5	0,3	2	2701,67	2788,66
4	0,5	2	2903,66	2897,1

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA				
pH	CC (g/L)	CP (g/L)	DQO (mg/L)	DQO (mg/L) - réplica
3	0,3	2	2765,09	2443,46
5	0,3	0	4396,14	4351,02
4	0,3	1	3801,32	3859,77

#### 7.4.1.2.1 Análisis de Varianza

En la siguiente tabla se presentan los resultados del análisis de varianza para el porcentaje de decoloración para la fotocatalisis heterogénea.

**TABLA 40. Análisis de varianza para la disminución de DQO. [Statgraphics 5.0]**

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Relación-F	Valor-P
<b>A:pH</b>	<b>361324</b>	<b>1</b>	<b>361324</b>	<b>3,17</b>	0,0908
<b>B:CC</b>	3,15E+06	1	3,52E+07	27,71	0
<b>C:CP</b>	4,86E+06	1	4,86E+06	42,7	0
<b>AA</b>	632874	1	632874	5,56	0,0292
<b>AB</b>	79676,3	1	79676,3	0,7	0,4132
<b>AC</b>	498,806	1	498,806	0	0,9479
<b>BB</b>	4592,26	1	4592,26	0,04	0,8429
<b>BC</b>	635662	1	635662	5,58	0,0289
<b>CC</b>	54519,5	1	54519,5	0,48	0,4972
<b>Bloques</b>	2861,83	1	2861,83	0,03	0,8757
<b>Error total</b>	2,16E+06	19	113816		
<b>Total (corr)</b>	1,19E+07	29			

De la Tabla 40 se obtiene:

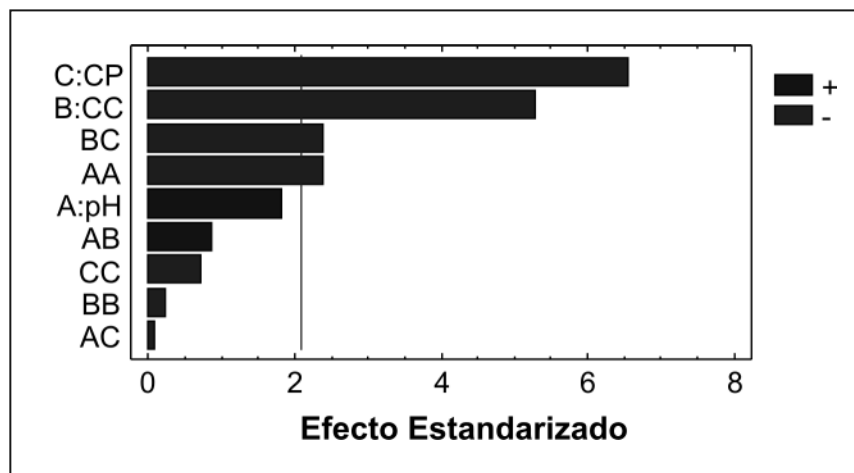
- Correlación:  $R^2 = 81.8569$
- Correlación ajustada para los grados de libertad:  $R^2 = 73.6925$

El análisis de varianza para la disminución de DQO mostrado en la Tabla 40 indica los parámetros más determinantes en el proceso, con un intervalo de confiabilidad del 95%. Se obtiene un  $R^2 = 81.8569$ , lo cual permite definir que el modelo explica el 81.8569% de las variables que afectan la disminución de DQO.

Los factores que poseen un valor- P inferior a 0.05 se consideran como los más importantes a la hora de obtener la máxima disminución de DQO, que para la fotocatalisis heterogénea son:  $TiO_2$ ,  $H_2O_2$ , pH - pH,  $TiO_2 - H_2O_2$ .

### 7.4.1.2.2 Diagrama de Pareto

FIGURA 16. Diagrama de Pareto estandarizado para la disminución de DQO



Para este caso los cuatro parámetros de mayor incidencia en orden de importancia son:  $H_2O_2$ ,  $TiO_2$ ,  $TiO_2 - H_2O_2$ , pH, todos ellos inversamente proporcionales (-) al porcentaje de disminución de DQO.

### 7.4.1.2.3 Condiciones óptimas de operación

TABLA 41. Condiciones óptimas de operación para la remoción de DQO

Factor	Inferior	Superior	Óptimo
pH	3.0	5.0	3
CC (g/L)	0.1	0.5	0.49
CP (g/L)	0.0	2.0	2

Analizando el resultado óptimo para la reducción de color (Tabla 39) y la remoción de DQO (Tabla 41) en la fotocatalisis heterogénea, es evidente la diferencia en los valores de los factores que afectan los resultados finales. Esto puede explicarse con el efecto que tienen las interacciones de estos factores (pH,  $TiO_2$ ,  $H_2O_2$ ) sobre las variables de respuesta.

### 7.4.2 Fotocatálisis Homogénea

Para el desarrollo de estos ensayos, se empleó el sistema  $FeSO_4/H_2O_2/UV$ , con variaciones en sus parámetros de acuerdo al modelo experimental arrojado por Statgraphics 5.1,  $FeSO_4$  como catalizador, durante un tiempo de recirculación de 2 horas, muestra a temperatura ambiente, pH = 3 constante.



#### 7.4.2.1 Resultados obtenidos en la reducción de color

**TABLA 42. Resultados del porcentaje de decoloración**

FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA			
Fe (g/L)	CP (g/L)	% decoloración	% decoloración – réplica
0,03	2	100	100
0,01	3	74,55	72,79
0,01	1	86,925	85,86
0,01	2	87,27	86,57
0,03	3	100	100
0,02	3	97,87	96,46
0,03	1	82,33	80,21
0,02	2	91,87	90,81
0,02	1	90,1	90,45

##### 7.4.2.1.1 Análisis de Varianza

En la siguiente tabla se presentan los resultados del análisis de varianza para el porcentaje de decoloración en la fotocatalisis homogénea.

**TABLA 43. Análisis de varianza para el porcentaje de decoloración. [Statgraphics 5.0]**

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Relación-F	Valor-P
<b>A:Fe</b>	391,478	1	391,478	37,33	0,0001
<b>B:Cp</b>	55,427	1	55,427	5,29	0,0421
<b>AA</b>	95,5832	1	95,5832	9,11	0,0117
<b>AB</b>	494,709	1	494,709	47,18	0,0000
<b>BB</b>	85,4084	1	85,4084	8,14	0,0157
<b>Bloques</b>	3,36269	1	3,36269	0,32	0,5826
<b>Error total</b>	115,353	11	10,4866		
<b>Total (corr)</b>	1241,32	17			

De la Tabla 43 se obtiene:

- Correlación:  $R^2 = 90.7073$
- Correlación ajustada para los grados de libertad:  $R^2 = 86.8353$

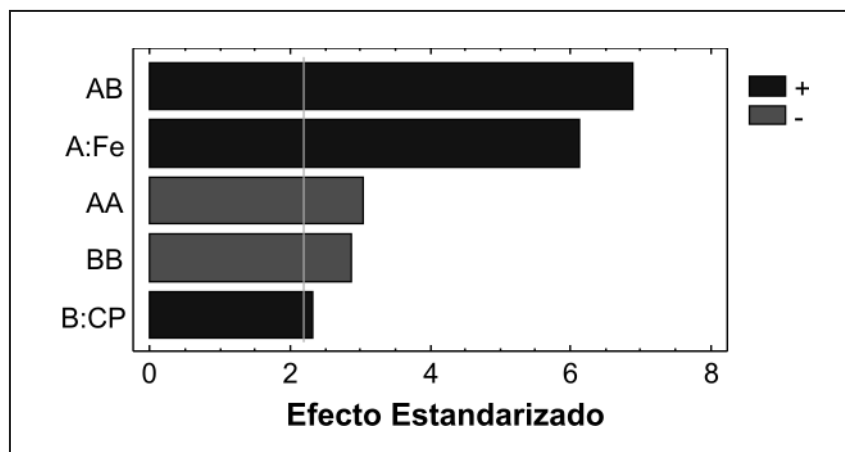
El análisis de varianza para el porcentaje de decoloración mostrado en la Tabla 43 indica los parámetros más determinantes en el proceso, con un intervalo de confiabilidad del 95%.

Se obtiene un  $R^2 = 90.7073$ , lo cual permite definir que el modelo explica el 90.7073% de las variables que afectan el porcentaje de decoloración

Resultan ser relevantes todos los factores que intervienen en el proceso, así: Fe, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe - Fe, Fe - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De esta manera coincide lo obtenido en el modelo con la teoría, ya que el reactivo de Fenton requiere en todo momento de ambas variables, para lograr su objetivo.

#### 7.4.2.1.2 Diagrama de Pareto

FIGURA 17. Diagrama de Pareto estandarizado para la reducción de color



El orden de importancia de los parámetros es: FeSO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub> - FeSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de estos factores son inversamente proporcionales a la variable de respuesta (reducción de DQO) las combinaciones FeSO<sub>4</sub> - FeSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 7.4.2.1.3 Condiciones óptimas de operación

Mediante el modelo es posible optimizar el porcentaje de decoloración de la muestra, a continuación se encuentran especificadas las combinaciones gracias a las cuales se maximiza finalmente la disminución del color.

TABLA 44. Condiciones óptimas de operación para el porcentaje de decoloración

Factor	Inferior	Superior	Óptimo
CC (g/L)	0.01	0.03	0.03
CP (g/L)	1	3.0	3

Para la fotocatalisis homogénea, se obtiene el óptimo de decoloración de la corriente en estudio en los intervalos superiores establecidos para dicho proceso.

#### 7.4.2.2 Resultados obtenidos para la reducción de la Demanda Química de Oxígeno

**TABLA 45. Resultados de la DQO, Fotocatálisis Homogénea**

FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA			
Fe (g/L)	CP (g/L)	DQO (mg/L)	DQO (mg/L) - réplica
0,03	2	2159,35	2005,96
0,01	3	3895,12	3421,35
0,01	1	3502,96	3703,52
0,01	2	3100,55	3254,86
0,03	3	1865,84	1799,2
0,02	3	2125,13	1989,95
0,03	1	3996,45	3548,65
0,02	2	2230,22	2301,74
0,02	1	2845,23	2977,49

##### 7.4.2.2.1 Análisis de Varianza

En la siguiente tabla se presentan los resultados del análisis de varianza para la disminución de DQO para fotocátalisis homogénea.

**TABLA 46. Análisis de varianza para la disminución de DQO. [Statgraphics 5.0]**

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Relación-F	Valor-P
<b>A:Fe</b>	2,52E+06	1	2,52E+06	65,57	0,0000
<b>B:Cp</b>	2,50E+06	1	2,50E+06	64,97	0,0000
<b>AA</b>	1,49E+06	1	1,49E+06	38,61	0,0000
<b>AB</b>	1,99E+06	1	1,99E+06	51,71	0,0000
<b>BB</b>	860420	1	860420	22,36	0,0000
<b>Bloques</b>	28650,6	1	28650,6	0,74	0,4067
<b>Error total</b>	423369	11	38488,1		
<b>Total (corr)</b>	9,81E+06	17			

Para la Tabla 46 se obtuvo:

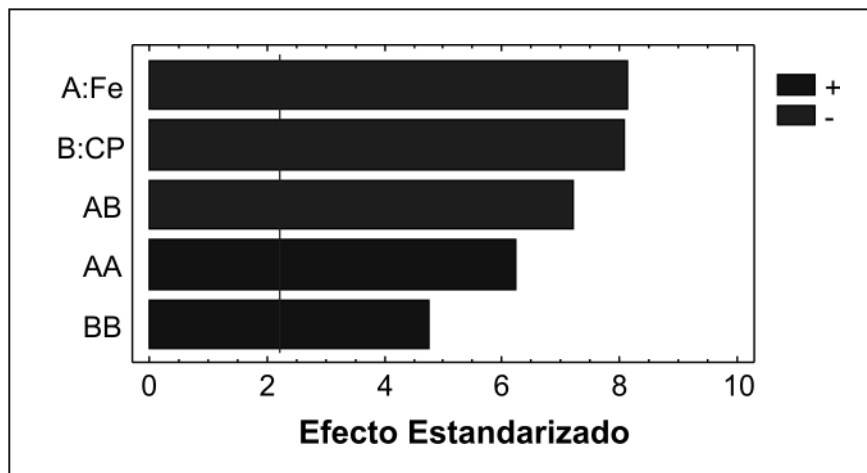
- Correlación:  $R^2 = 95.6854$
- Correlación ajustada para los grados de libertad:  $R^2 = 93.8877$

Se obtiene un  $R^2 = 95.6854$ , lo cual permite definir que el modelo explica el 95.6854% de las variables que afectan la disminución de DQO.

De acuerdo a esto, los factores más importantes a la hora de obtener la máxima disminución de DQO, son todos los factores que intervienen en el proceso, así:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 7.4.2.2 Diagrama de Pareto

FIGURA 18. Diagrama de Pareto estandarizado para la disminución de DQO



Para este caso todos los parámetros son de alta incidencia, y el orden de importancia es:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ -  $\text{H}_2\text{O}_2$ , estos factores son inversamente proporcionales a la variable de respuesta (reducción de DQO), y  $\text{FeSO}_4$  -  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , todos ellos inversamente proporcionales (-) al porcentaje de disminución de DQO.

### 7.4.2.2.3 Condiciones óptimas de operación

Tabla 47. Condiciones óptimas de operación para la remoción de DQO

Factor	Inferior	Superior	Óptimo
CC (g/L)	0.01	0.03	0.027
CP (g/L)	1.0	3.0	2.89

Analizando el resultado óptimo arrojado por el software Statgraphics para la reducción de color (Tabla 44) y la remoción de DQO (Tabla 47) en la fotocatalisis homogénea, es evidente la diferencia en los valores de los factores que afectan los resultados finales. Esto puede explicarse con el efecto que tienen las interacciones de estos factores ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sobre las variables de respuesta.

### 7.4.3 Cinética de Reacción

Después de obtener las condiciones óptimas de operación, se realizó el estudio cinético para los dos tipos de tratamientos: fotocatalisis heterogénea y fotocatalisis homogénea; haciendo un riguroso seguimiento durante 4 horas, tomando muestras cada 30 minutos donde los primeros 30 corresponden al proceso sin luz ultravioleta, es decir bajo la oscuridad, con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción y desorción. A cada muestra se le evaluó el porcentaje de decoloración.

#### 7.4.3.1 Fotocatalisis Heterogénea

Las condiciones que se trabajaron para realizar el estudio cinético fueron:  $\text{pH} = 3$ ,  $\text{TiO}_2 = 0.28 \text{ g/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1.2 \text{ g/L}$ , datos obtenidos anteriormente.

##### 7.4.3.1.1 Cinética del porcentaje de decoloración

En la Tabla 48 se muestran los datos obtenidos en este ensayo para el porcentaje de reducción de color, además, se encuentran registrados los valores de la concentración de colorante los cuales fueron calculados tomando como referencia una base de cálculo de 100

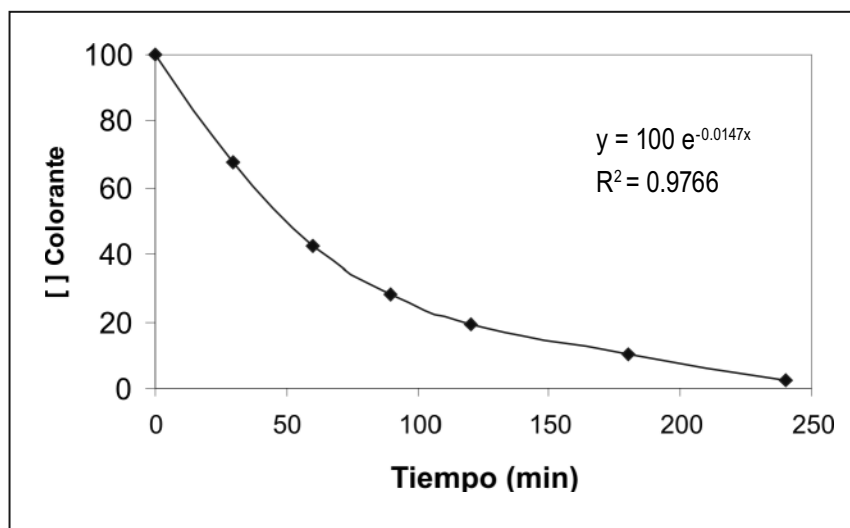
mg/l la cual indica su concentración inicial. Esta estimación se hizo debido al desconocimiento de la concentración y del tipo de colorante del efluente tratado.

**TABLA 48. Porcentaje de reducción del color y variación de la concentración de colorante**

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA		
Tiempo (min)	% reducción	Concentración(mg/l)
0	0	100
30	32,51	67,49
60	57,24	42,76
90	72,08	27,92
120	80,57	19,43
180	90,11	9,89
240	97,88	2,12

Al graficar los datos de la Tabla 48, se observa un comportamiento exponencial (Figura 19) con una correlación de 0,9766, lo cual demuestra un buen ajuste al modelo.

**FIGURA 19. Variación de la concentración del color en el tiempo**

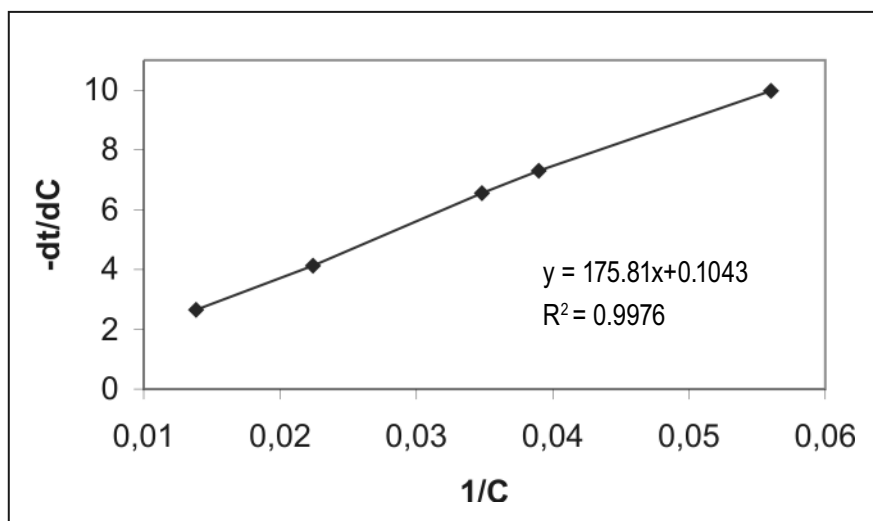


La naturaleza del colorante a degradar ejerce una fuerte influencia en la cinética de degradación y en el mecanismo de reacción que éste sigue. La determinación de los posibles intermediarios y su cinética de degradación adquiere importancia, debido a que un proceso fotocatalítico realmente eficiente debe remover tanto el contaminante original como los intermediarios formados. [Chun, 2000].

Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood, es por esto que la ecuación obtenida al graficar los datos de la Tabla 48,  $y = 100 e^{-0.0147x}$  (donde  $y$  es la concentración del colorante y  $x$  el tiempo), puede ser linealizada mediante este modelo, dicho mecanismo predice el comportamiento de la velocidad de reacción. e. [Mansilla, 2002]. Factores

como pH, temperatura, catalizador, intensidad de radiación y naturaleza del contaminante, entre otros, influyen sobre los valores de  $k$  y  $K$ . [Chun, 2001].

**FIGURA 20. Modelo Langmuir – Hinshelwood para Fotocatálisis Heterogénea**



Los datos obtenidos experimentalmente muestran una correlación alta, con un valor de 0.9976, lo cual indica que este modelo asegura confiabilidad en las constantes de velocidad y adsorción que se determinan a partir del modelo propuesto.

Los valores obtenidos a partir del modelo para  $k$  y  $K$  son presentados a continuación en la Tabla 49.

**TABLA 49. Parámetros cinéticos de degradación para el modelo Langmuir-Hinshelwood (L-H)**

<b>Constante cinética (k)</b>	9.5877 mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
<b>Constante de adsorción (K)</b>	5.9325x10 <sup>-3</sup> L mg <sup>-1</sup>

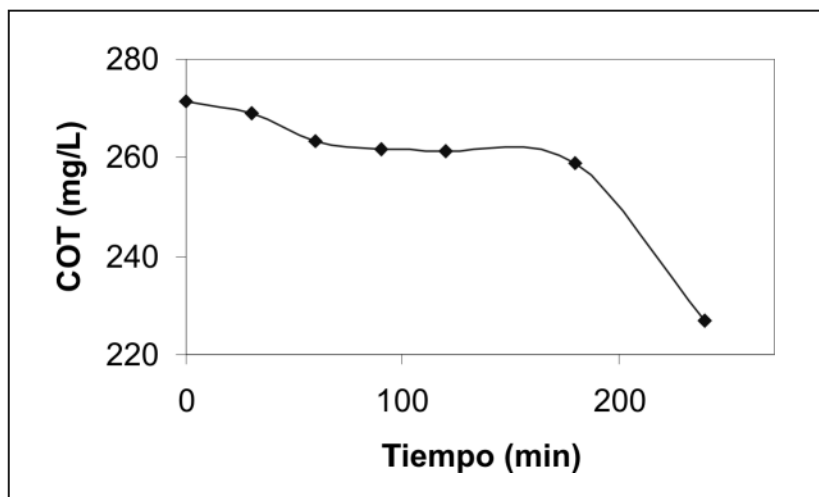
A medida que transcurre el tiempo de operación los sitios disponibles del catalizador van disminuyendo, lo que convierte las buenas características de adsorción en una desventaja en términos de velocidad y porcentaje de degradación final, debido a que este fenómeno es el que controla el proceso.

#### 7.4.3.1.2 Cinética del COT

A continuación se muestran los resultados obtenidos del estudio cinético para fotocatalisis heterogénea.

**TABLA 50. Valores de COT para Fotocatálisis Heterogénea**

Tiempo (min)	COT (mg/L)
-30	271.35
0	269.10
30	263.23
60	261.82
90	261.17
120	258.78
180	226.75

**FIGURA 21. COT para Fotocatálisis Heterogénea**

Los valores de COT no disminuyen de forma significativa. Puede decirse que la superficie del catalizador no adsorbe materia orgánica (medida como COT), por lo menos en lo que respecta a los compuestos orgánicos presentes.

No se logró la mineralización total de los contaminantes. El porcentaje de mineralización para la fotocatalisis heterogénea es del 16%, este valor nos indica que se presentó una transformación a otros productos intermedios.

Los intermediarios formados durante la degradación, compiten por los sitios disponibles en el catalizador por lo que a una concentración dada del contaminante, la velocidad de reacción será menor en tanto mayor sea

la presencia de estos. Estos resultados se sustentan en el seguimiento efectuado a través de la cuantificación de COT.

#### **7.4.3.2 Fotocatálisis Homogénea**

Las condiciones que se trabajaron para realizar el estudio cinético fueron: pH = 3 constante, Fe = 0.03 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3 g/L.

##### **7.4.3.2.1 Cinética del porcentaje de decoloración**

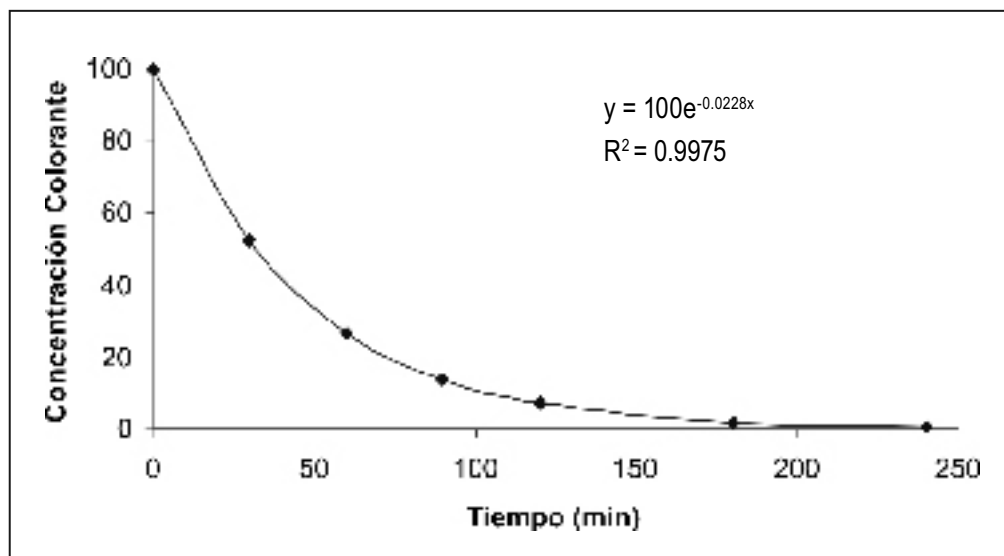
El procedimiento para el análisis de las muestras se hizo de la misma manera que para la fotocatalisis heterogénea.

**TABLA 51. Porcentaje de reducción de color**

FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA		
Tiempo (min)	% reducción	Concentración(mg/l)
0	0	100
30	47,31	52,69
60	73,54	26,46
90	86,33	13,67
120	92,75	7,25
180	98,19	1,81
240	99,65	0,35

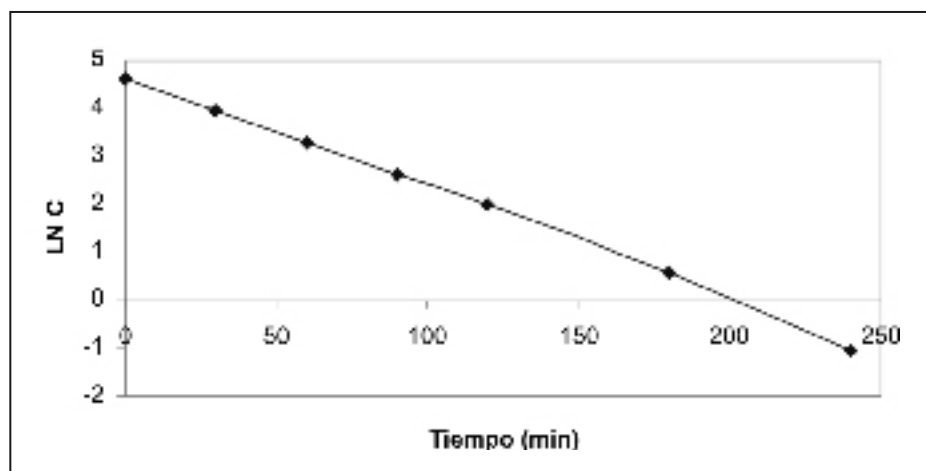
Al graficar los datos de la Tabla 51, se observa un comportamiento exponencial (Figura 22) con una correlación de 0,9975, lo cual demuestra un muy buen ajuste al modelo.

**FIGURA 22. Concentración de la carga contaminante en el tiempo**



Los valores de la Tabla 51 pueden representarse en una gráfica de cinética de primer orden, donde la ordenada es igual al logaritmo de la concentración inicial de colorante y la pendiente de la recta resultante es igual a la constante de rapidez de reacción pero con signo negativo.



**FIGURA 23. Reacción de primer orden, Fotocatálisis Homogénea**

Los datos obtenidos experimentalmente muestran una correlación alta, con un valor de 0.9974, de esta forma, se asegura la confiabilidad del valor de la constante cinética para la velocidad de reacción. Al tratarse de una reacción de primer orden, la velocidad es proporcional a la reacción de un solo reactivo, el colorante.

El valor obtenido a partir del modelo para  $k$  es presentado a continuación. [Fogler, 1999].  
Constante cinética ( $k$ ):  $0.0228 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

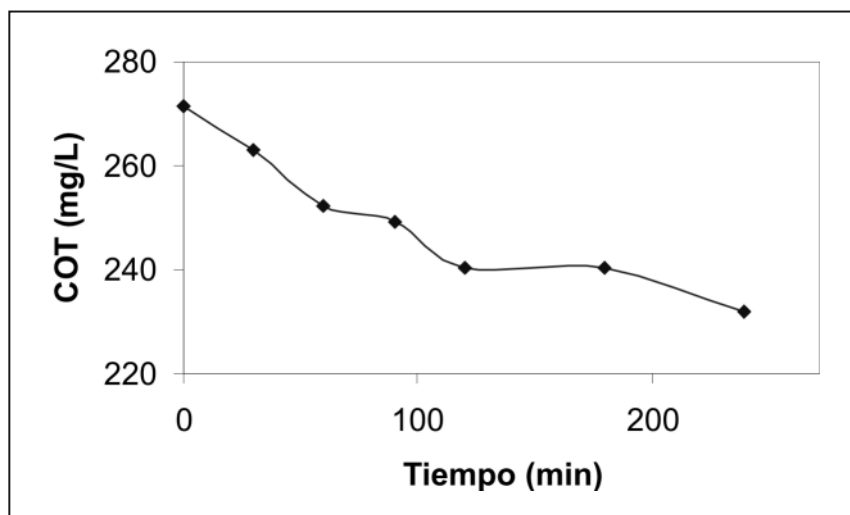
#### 7.4.3.2.2 Cinética de COT

Los resultados obtenidos del estudio cinético se muestran en la Tabla 52.

**TABLA 52. Valores de COT para Fotocatálisis Homogénea**

Tiempo (min)	COT (mg/L)
-30	271.35
0	262.99
30	252.29
60	249.34
90	240.27
120	240.33
180	232.05

**FIGURA 24. COT para Fotocatálisis Homogénea**



Los valores de COT no disminuyen de forma significativa. El porcentaje de mineralización es del 14%, por lo que puede decirse que no se ha logrado la mineralización total de los contaminantes. Este resultado nos indica que posiblemente se presentó una transformación a otros productos intermedios.

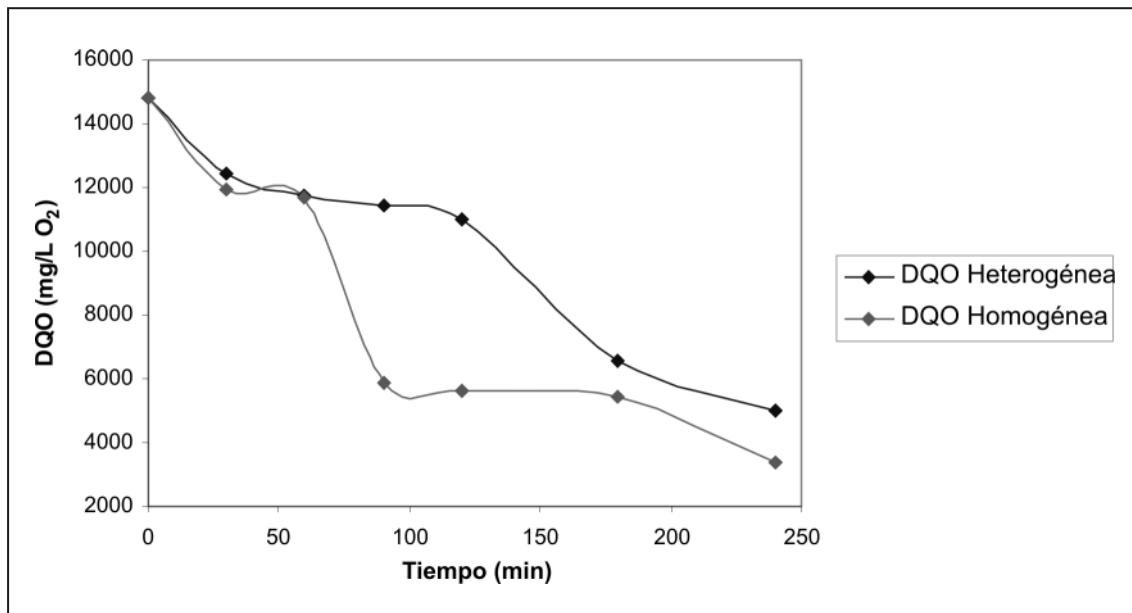
#### 7.4.3.3 Cinética de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Fotocatálisis Heterogénea y Homogénea. La cinética de DQO se hace con el fin de determinar el grado de avance de oxidación de los contaminantes. Se llevó a cabo durante 4 horas bajo las condiciones óptimas halladas anteriormente.

**TABLA 53. Resultados DQO Fotocatálisis Heterogénea y Homogénea**

Tiempo (min)	TiO <sub>2</sub> DQO (mg/l O <sub>2</sub> ) Heterogénea	Fenton DQO (mg/l O <sub>2</sub> ) Homogénea
0	14807	14807
30	12435	11942
60	11772	11670
90	11440	5845
120	11027	5596
180	6591	5434
240	5015	3399

A continuación se muestra la gráfica de los resultados obtenidos en la tabla anterior.

**FIGURA 25. Remoción DQO, Fotocatálisis Heterogénea y Homogénea**

En la Figura 25, se puede observar como la DQO presenta una disminución gradual en el tiempo tanto para la fotocatálisis heterogénea como para la fotocatálisis homogénea, obteniéndose un porcentaje de oxidación del 66.13% para fotocatálisis heterogénea y 77.04% para fotocatálisis homogénea.

#### 7.4.4 Análisis de Biodegradabilidad

A continuación se presentan los resultados de la Demanda Bioquímica de Oxígeno para la Fotocatálisis Heterogénea y Homogénea. Los análisis fueron realizados para las muestras tomadas durante la cinética del porcentaje de decoloración, la cual se llevó a cabo bajo los parámetros establecidos como óptimos para dicho proceso. La finalidad de este análisis es determinar si al final de los tratamientos el agua residual tratada alcanza la biodegradabilidad.

La biodegradabilidad de la muestra inicial es de 0.233, luego del tratamiento se observa que las muestras aumentan en su biodegradabilidad, ya que la relación  $DBO_5/DQO$  es 0.31 para fotocatálisis heterogénea y 0.31 para fotocatálisis homogénea, sin embargo presentan

valores menores a 0.35, el cual es el valor permitido para que una muestra sea biodegradable. [Saenz, 2005].

**TABLA 54. Resultados  $DBO_5$ , Fotocatálisis Heterogénea y Homogénea**

Tiempo (min)	$TiO_2$ $DBO_5$ (mg/L $O_2$ )	Fenton $DBO_5$ (mg/L $O_2$ )
0	3451	3451
30	4982	3453
60	6740	4873
90	4947	1115
120	4691	1326
180	1798	1323
240	1578	1069

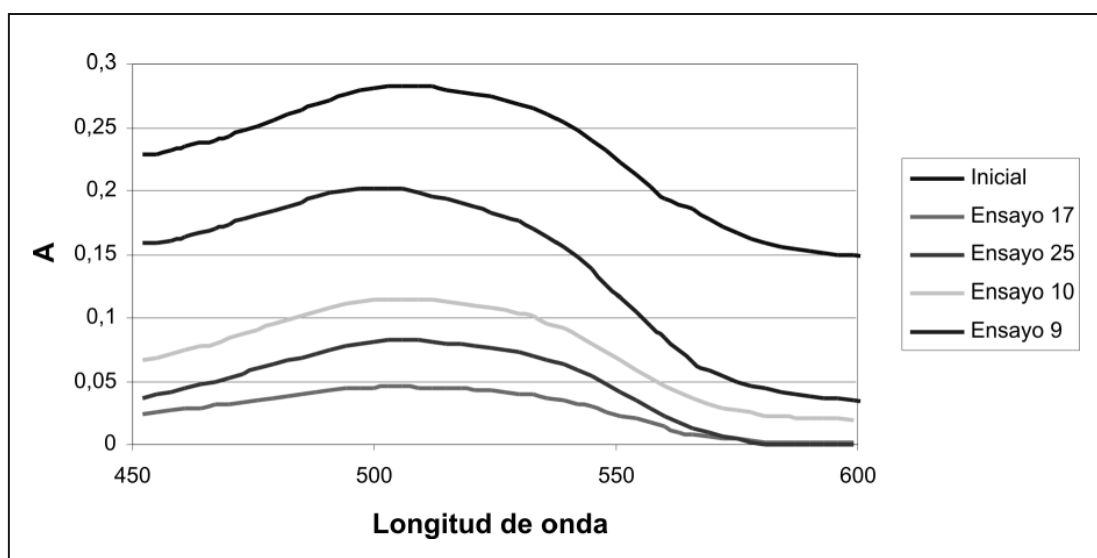
#### 7.4.5 Resultado Final del Tratamiento

Después de realizar los ensayos para la fotocatálisis heterogénea, se obtuvieron diferentes resultados del porcentaje de decoloración, estos variaron según las condiciones de operación establecidas durante el diseño de experimentos. En la figura 26 se muestran 4 ensayos realizados durante 2 horas y a temperatura ambiente, bajo las siguientes condiciones:

**TABLA 55. Condiciones de operación ensayos Fotocatálisis Heterogénea**

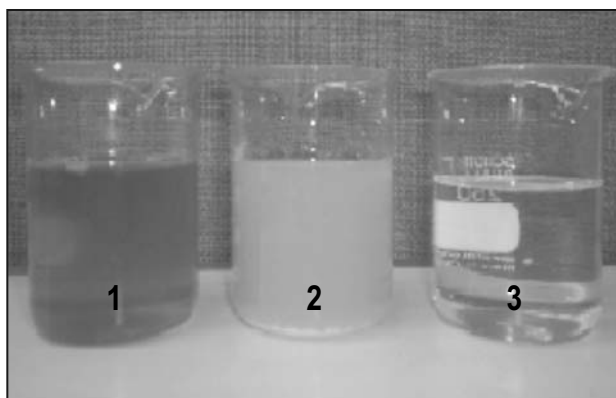
Ensayo	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	TiO <sub>2</sub> (g/L)	% reducción de color
9	5	1	0.5	56.54
10	5	2	0.3	61.13
17	3	1	0.1	94.7
25	5	2	0.3	62.9

**FIGURA 26. Absorbancia Fotocatálisis Heterogénea**



En la figura anterior se pueden observar la disminución de la absorbancia luego del tratamiento fotocatalítico, viéndose una significativa disminución del color, la cual se ve reflejada en el porcentaje de disminución de este para los 4 ensayos.

**FIGURA 27. Variación de color en las diferentes etapas del tratamiento, Fotocatálisis Heterogénea**



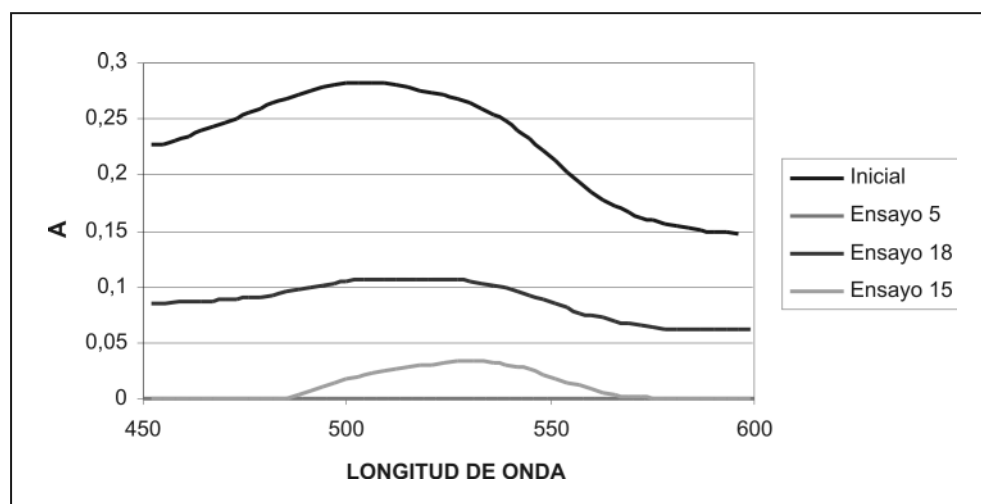
En el beaker número 1 se muestra el agua residual a tratar, proveniente de la industria de bebidas isotónicas la cual presenta un intenso color rojo. El beaker número 2 muestra la combinación del agua a tratar y  $\text{TiO}_2$  (antes del tratamiento). La muestra al final del tratamiento es mostrada en el beaker 3, después de ser eliminado el peróxido de hidrógeno y centrifugar.

Para el caso de la fotocatalisis homogénea, también se obtuvieron diferentes resultados del porcentaje de decoloración. En la Figura 28 se presentan las absorbancias luego del tratamiento fotocatalítico. Las condiciones de operación de los 3 ensayos son: tiempo de operación 2 horas, temperatura ambiente y pH constante de 3.

**TABLA 56. Condiciones de operación ensayos Fotocatalisis Homogénea**

Ensayo	$\text{H}_2\text{O}_2$ (g/L)	$\text{FeSO}_4$ (g/L)	% reducción de color
5	3	0.03	100
15	3	0.02	96.47
18	1	0.02	90.46

**FIGURA 28. Absorbancia Fotocatalisis Homogénea**



En la figura anterior se nota una significativa disminución del color, la cual se ve reflejada en la diferencia entre los diferentes valores de las absorbancias para los tres ensayos, alcanzando reducción de color del 100%.

## 7.5 Ensayos Adicionales

### 7.5.1 Fotocatalisis Heterogénea con $\text{TiO}_2$ recuperado

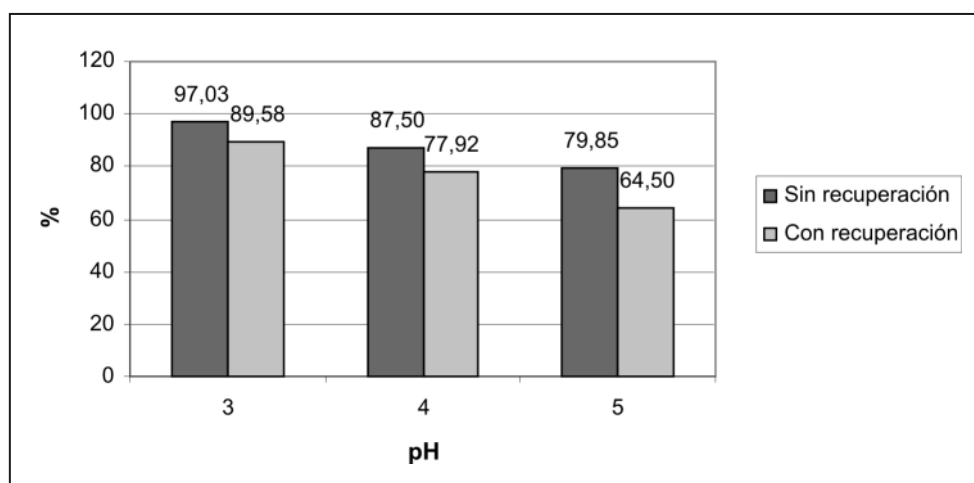
Con el fin de optimizar el proceso fotocatalítico empleando  $\text{TiO}_2$  como catalizador, en términos de costos de materia prima, se realizaron los siguientes ensayos adicionales para su recuperación, con una concentración de catalizador de 0.1 g/L y 1g/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se realizaron 3 ensayos variando el pH, cada uno con réplica y empleando un Foto-reactor CPC. Tiempo de operación de 2 horas.

**TABLA 57. Recuperación del  $TiO_2$  en Fotocatálisis Heterogénea**

Ensayo número	pH	Resultado sin recuperación de $TiO_2$ (% reducción de color)	Resultado con recuperación de $TiO_2$ (% reducción de color)
1	3	97.03%	89.58%
2	4	87.5%	77.92%
3	5	79.85%	64.5%
4	3	97.7%	86.43%
5	4	91.0%	80.17%
6	5	76.08%	63.28%

La muestra final se llevó a pH=7 con el objetivo de precipitar el  $TiO_2$  presente y posteriormente filtrar y secar el sólido obtenido.

**FIGURA 29. Porcentajes de decoloración con  $TiO_2$  nuevo y con  $TiO_2$  recuperado**



Comparando los resultados del porcentaje de decoloración obtenidos al emplear catalizador sin reusar, con los resultados alcanzados luego de filtrar, secar y reutilizar dicho catalizador es posible determinar que en promedio hay una diferencia del 11.21% en el porcentaje de remoción de color de cada uno de los ensayos, cifra que determina que al reutilizar una vez más el catalizador, la eficiencia del proceso no se ve afectada significativamente.

### 7.5.2 Ensayo en Foto-Reactor Tubular

Con el fin de observar el comportamiento del agua residual a tratar bajo los parámetros con los cuales se logró el mejor porcentaje de decoloración en el CPC, pH = 3, concentración de catalizador ( $TiO_2$ )= 0.5 g/L y concentración de  $H_2O_2$  =1 g/L, se procedió a tratar la muestra en el Foto-reactor Mighty Pure modelo MP36B, durante 2 horas y así comparar los resultados. (Ver especificaciones del foto-reactor página 11).

TABLA 58. Comparación ensayos en el Foto-reactor CPC y Tubular para Fotocatálisis Heterogénea

Tipo de reactor	pH	TiO <sub>2</sub> (g/l)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/l)	% Reducción de color	DQO final (ppm)
CPC	3	0.5	1	97.17	2672.28
Tubular	3	0.5	1	98.55	1843.54

FIGURA 30. Resultados DQO en Foto-reactor tubular

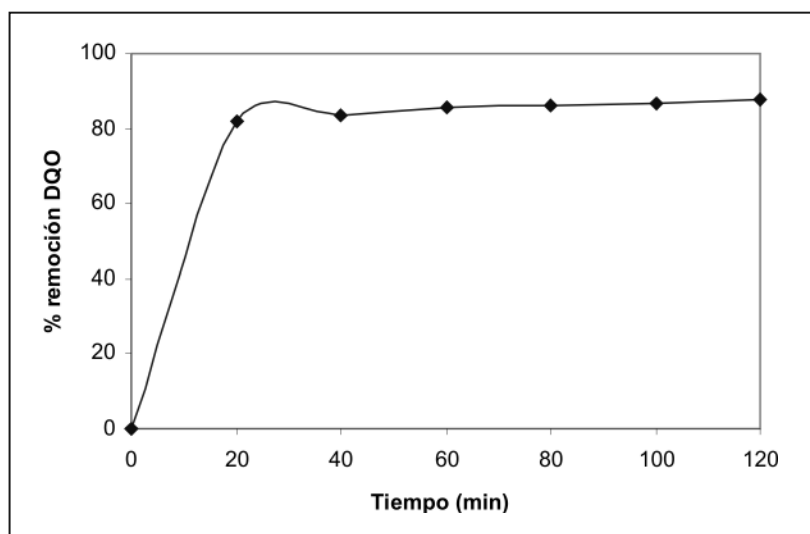
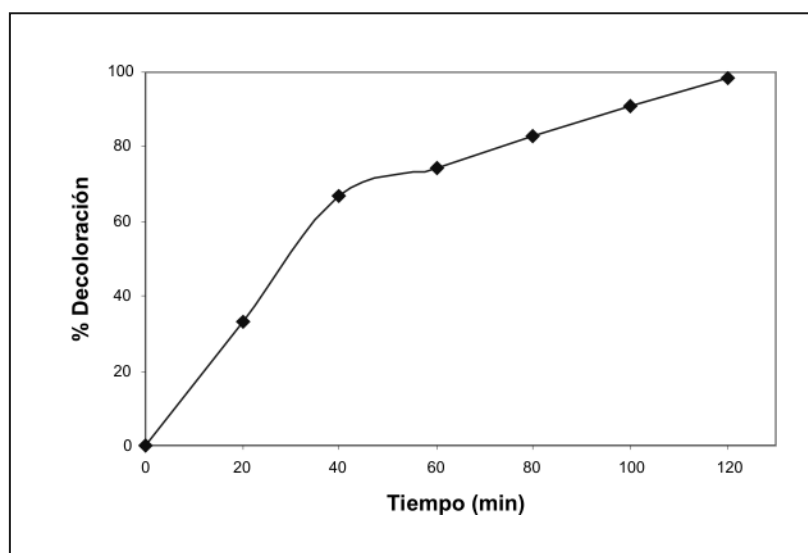


FIGURA 31. Resultados porcentaje de decoloración en Foto-reactor tubular



Al comparar los dos tipos de Foto-reactores se puede observar que en el Foto-reactor tubular se obtiene un mejor porcentaje de decoloración y mayor remoción de DQO, este resultado puede explicarse con la diferencia existente en el diseño de los dos equipos. Dado que en la geometría del foto-reactor tubular existe mayor contacto entre la luz UV y el catalizador, estas condiciones potencializan el poder oxidante de dicha reacción. Sin embargo, el foto-reactor que se debe utilizar a escala industrial es el CPC, por ser un sistema cerrado permite trabajar un amplio intervalo de caudales y presiones favoreciendo números de Reynolds elevados, mejorando la transferencia de masa y por ende, la eficiencia global del proceso, además, es un sistema flexible que puede ser utilizado tanto con lámparas, como con luz solar.

## 7.6 Conclusiones

Con el desarrollo de este proyecto se demostró que tanto la fotocatalisis heterogénea ( $\text{TiO}_2$ ) como el proceso Foto-Fenton, son procesos viables para tratar aguas contaminadas provenientes del proceso de producción de bebidas isotónicas alcanzando altos porcentajes en la disminución del color y reducción en su contenido orgánico.

Los ensayos realizados mostraron que las variables de mayor incidencia en el proceso fotocatalítico heterogéneo eran concentración de catalizador ( $\text{TiO}_2$ ), concentración de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), pH; y para el proceso fotocatalítico homogéneo, las dos variables del proceso: concentración de Fe y concentración de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Por medio del diseño de experimentos de superficie de respuesta, se logró optimizar el proceso dentro del intervalo de las variables establecidas en el diseño. Para la fotocatalisis heterogénea, el valor óptimo de remoción de color se obtuvo utilizando  $\text{pH} = 3$ , concentración de catalizador (CC) 0.28 g/L y concentración de peróxido de hidrógeno (CP) 1.20 g/L, alcanzando un porcentaje de remoción de color hasta del 97.88%. Para la fotocatalisis homogénea, el valor óptimo de remoción de color se obtuvo utilizando concentración de catalizador (CC)

0.03 g/L y concentración de peróxido de hidrógeno (CP) 3 g/L alcanzando un porcentaje de remoción de color hasta del 99.65%. Lo que nos lleva a concluir que la Fotocatalisis Homogénea y la Fotocatalisis Heterogénea no presentan diferencias significativas en el porcentaje de decoloración del agua residual bajo estudio.

En la disminución de la carga orgánica contaminante, en la fotocatalisis heterogénea, los parámetros de mayor influencia fueron  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , e interacciones como  $\text{TiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{pH}$ - $\text{pH}$ . Para la fotocatalisis homogénea, son: Fe y  $\text{H}_2\text{O}_2$  únicas variables del proceso, además, las tres posibles combinaciones.

En la fotocatalisis heterogénea, el efecto del  $\text{pH}$  es el más determinante para la remoción del color, siendo este inversamente proporcional a la variable de respuesta, con un valor óptimo de 3 debido a que los compuestos aniónicos, como el contaminante a tratar, se adsorben preferiblemente sobre superficies cargadas positivamente, esto es, en bajos valores de  $\text{pH}$ . La disminución de carga orgánica no se ve afectada significativamente por esta variable y su efecto es directamente proporcional al porcentaje de remoción de DQO.

La concentración de  $\text{TiO}_2$ , para la fotocatalisis heterogénea, presenta un efecto inversamente proporcional tanto en la reducción de color (valor óptimo de 0.2864 g/L) como en la de carga orgánica, siendo más relevante con el segundo parámetro.

Se observó que al utilizar concentraciones de 0.1 g/L del catalizador  $\text{TiO}_2$ , la remoción de DQO no fue tan significativa comparada con las otras concentraciones del mismo, probablemente debido a la poca área superficial de catalizador disponible para el proceso fotocatalítico

La fotodegradación de la corriente residual tratada se ajustó al modelo de Langmuir-Hinshelwood con una excelente correlación para la fotocatalisis heterogénea. Se obtuvo una correlación de 0.9976, con una constante cinética ( $k$ ) de  $9.5877 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  y una constante de adsorción ( $K$ ) de  $5.9325 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1}$ . Para la fotocatalisis homogénea la cinética se ajustó a una reacción de



primer orden, se obtuvo una correlación de 0.9974, con una constante cinética (k) de  $0.0228 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . El valor obtenido de (K), respecto a la fotocatalisis heterogénea permite determinar que el alto número de sustituyentes presentes en la molécula generan una mayor adsorción sobre la superficie del catalizador  $\text{TiO}_2$ .

Los valores de COT no disminuyen de forma significativa para ninguno de los dos tratamientos. Puede decirse que la superficie del catalizador no adsorbe materia orgánica (medida como COT), por lo menos en lo que respecta a los compuestos orgánicos presentes en la corriente residual tratada. No se ha logrado la mineralización total de los contaminantes. El porcentaje de mineralización para la fotocatalisis heterogénea es del 16% y para la fotocatalisis homogénea es del 14%.

Se puede concluir que las muestras mejoraron su biodegradabilidad. Sin embargo, no la alcanzaron, el valor mínimo requerido 0.35, el cual es el valor límite para que una muestra sea biodegradable.

Al comparar los resultados obtenidos, para Fotocatalisis Heterogénea y Fotocatalisis Homogénea, se encontraron diferencias mínimas, por lo cual es difícil determinar cual de los dos procesos fotocatalíticos es más eficiente en términos de porcentaje de decoloración, biodegradabilidad y disminución de carbono orgánico total. Es necesario entonces hacer la comparación en términos de consumo y costos de catalizador, ya que las demás variables que intervienen en ambos procesos son constantes (luz ultra violeta artificial, peróxido de hidrógeno  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Foto-reactor empleado, tiempo de operación).

## 8. BIBLIOGRAFÍA

1. Andreozzi. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, **1999**, pp. 51-59.
2. ATSDR@, TOXFAQS FOR CYANIDE [online]. ATSDR (agency for toxic substances and disease registry), junio 2001-[cited 10 sep, 2004]. Disponible en internet: [www.atsdr.cdc.gov/tfacts8.html](http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts8.html).
3. Augugliaro, V., et al. Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions. *En: Catalysis Today*, 54, **1999**, pp. 245–253.
4. Blanco J., Malato S., Estrada C., Bandala E., Gelover S. Y Leal T. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea: Purificación de Aguas por Fotocatalisis Heterogénea: Estado del Arte. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, **2001**, 51-76
5. Blanco J., Malato S., Peral J., Sánchez B. Y Cardona A. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea: Diseño de Reactores para fotocatalisis, evaluación comparativa de las distintas opciones. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, **2001**, 243-266.
6. Candal R., Bilmes S. Y Blesa M. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea: Semiconductores con Actividad Fotocatalítica. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, **2001**, 79-101.
7. Cassano, A. E., C.A. Martín, R.J. Brandi y O.M. Alfano, *Ind. Eng. Chem.*, 34, pp. 2155-2201, **1995**.
8. Cassano, A.E, Alfano, O.M., Brandi, R.J. y Martín, C.A. en "Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogenea", Texto colectivo Red CYTED, Miguel Blesa (ed), Buenos Aires, 202-241, **1998**.
9. Chiang, K.; Amal, R. y Tran T. Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies. *En: Journal of molecular catalysis*, Vol. 193, **2003**, p. 285-297

10. Chun, Hu. Wang, Yizhong. Tang, Hongxiao. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere* 41, **2000**, 1205-1209.
11. Chun H., Yizhong W. and Hongxiao T. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, **2001**, 277-285.
12. Clesceri, L., Greenberg A. y Eaton A. Standard Methods for the examination of water and wastewater, Joint Editorial, American Public Health Association, Washington., **1998**.
13. Daneshvar, N. Salari, D. Khataee, A.R.. Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water: Investigation of the Effect of Operational Parameters. EN: *Journal of Photochemistry and Photobiology*. **2003**, 1-6.
14. Doménech X., Jardim W. F. And Litter M. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea: Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, **2001**, 3-26.
15. Doménech, X, Litter, M y Mansilla, H. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. RED CYTED, Argentina, **2001**.
16. Fallmann. et al. Solar photo-Fenton treatment of model and real waste waters. University of Viena (Austria) and Plataforma solar de Almería (PSA). España. Publicación CIEMAT y PSA. **1995**. 25-30.
17. Fernández A. et all. *Applied Catalysis B: Environmental*, 7, **1995**, 49-63.
18. Fernández-Ibañez P., et al., *J. Col. Inter. Sci.*, 227, **2000**, 510-516.
19. Fogler, Scott. Elements of Chemical Reaction Engineering. Prentice Hall. Third Edition. **1999**.
20. Gil-Pavas, E., Camargo P., Castro-Jones C. y Pineda V. F. "Oxidación Fotocatalítica de Cianuro". Cuaderno de Investigación N. 29. Universidad EAFIT, **2005**. ISSN 1692-0694.
21. Gil-Pavas, E., Giraldo, C., Camargo P. y Ossa-Abad C. "Proceso Acoplado Físico-Químico y Biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con Cianuro". Cuaderno de Investigación N. 38. Universidad EAFIT, **2005**. ISSN 1692-0694.
22. Greenberg, Arnold. et al. Standard methods for the examination of water and waste water. Washington D.C: American public health association, **1985**. 1268 p. ISBN 0-87553-131-8.
23. Herrmann J. M. Et al., *Catálisis Today*, 54, **1999**, 353-367.
24. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
25. Huang C. P., Dong Ch. and Tang A., *Waste Management*, 13, **1993**, 361-377.
26. Lachheb, H., Puzenat, E. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue in water by UV-irradiated titania. EN: *Applied Catalysis*. Vol. 39, **2002**, 75-90.
27. Legrini O., Oliveros E. and Braun A. M., *Chem. Rev.*, 93, **1993**, 671-698.
28. Londoño, E., Yepes, M.C., Castro, R. H. Decoloración de Aguas de Teñido Textil por Métodos Físico-Químicos y Biológicos. **2001**. [Proyecto de Grado]
29. Mansilla, H., Lizama, C., Freer, J. and Baeza, J. Optimized Photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO Suspensions. EN: *Catálisis Today*. Vol. 76. **2002**, 235-246.
30. Mills A. and Le Hunte S. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, **1997**, 1-35.
31. Montgomery, Douglas C. Design and analysis of experiments. Nebraska: John Wiley & Sons, **2000**. 696 p. ISBN: 0-471-31649-0.
32. Nansheng, D., Shizhong, Tian. and Mei, X. Photocatalytic Discolouration of Solutions of

- Reactive Dyes in the Presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. EN: Water Quality Research Journal of Canada. Vol. 30. **1995**, 53-59.
- 33.** Palmisano. et al. Influence of acid-base properties on photocatalytic and photochemical process. Journal of Molecular Catalysis, 56, **1989**, 284-295.
- 34.** Saenz, Ch. Depuración de aguas residuales. **2005**. [Artículo de Internet]. [www.biologia.edu.ar](http://www.biologia.edu.ar) [Consulta: Marzo 13 de 2005].
- 35.** Saquib, M. and Muneer, M. (2001). Photocatalytic Degradation Of Two Selected Textile Dye Derivatives, Eosine Yellowish And *P*-Rosaniline, in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. [Artículo de Internet]. <http://www.dekker.com/servlet/product/DOlog/101081ESE120024448>, [Consulta: Marzo 28 de **2005**]
- 36.** Statgraphics. Plus for Windows 5.0. [CD – ROM]. [United States]: Statistical Graphics Corp. **1999-2004**. ID number 465004111.
- 37.** Styliidi, M. Kondarides, D.I. and Verykios, X.E. Effect of Incident Photon Energy on the Kinetics and Mechanism of Photocatalytic Degradation of Azo-dyes in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions. [Artículo de Internet]. [http://www.gnest.org/cest/8cest\\_papers/abstracts\\_pdf\\_names/p16\\_Styliidi.pdf](http://www.gnest.org/cest/8cest_papers/abstracts_pdf_names/p16_Styliidi.pdf) [Consulta: Marzo 28 de **2005**]

## TÍTULOS PUBLICADOS EN ESTA COLECCIÓN

Copia disponible en: [www.eafit.edu.co/investigacion/cuadernosdeinv.htm](http://www.eafit.edu.co/investigacion/cuadernosdeinv.htm)

**Cuaderno 1 - Marzo 2002**

**SECTOR BANCARIO Y COYUNTURA  
ECONÓMICA EL CASO COLOMBIANO**

**1990 - 2000** Alberto Jaramillo, Adriana  
Ángel Jiménez, Andrea Restrepo Ramírez,  
Ana Serrano Domínguez y Juan Sebastián  
Maya Arango

**Cuaderno 2 - Julio 2002**

**CUERPOS Y CONTROLES, FORMAS  
DE REGULACIÓN CIVIL. DISCURSOS Y  
PRÁCTICAS EN MEDELLÍN 1948 – 1952**

Cruz Elena Espinal Pérez

**Cuaderno 3 - Agosto 2002**

**UNA INTRODUCCIÓN AL USO DE LAPACK**

Carlos E. Mejía, Tomás Restrepo y Christian  
Trefftz

**Cuaderno 4 - Septiembre 2002**

**LAS MARCAS PROPIAS DESDE  
LA PERSPECTIVA DEL FABRICANTE**

Belisario Cabrejos Doig

**Cuaderno 5 - Septiembre 2002**

**INFERENCIA VISUAL PARA LOS  
SISTEMAS DEDUCTIVOS LBPCO, LBPC Y  
LBPO**

Manuel Sierra Aristizábal

**Cuaderno 6 - Noviembre 2002**

**LO COLECTIVO EN LA CONSTITUCIÓN DE  
1991**

Ana Victoria Vásquez Cárdenas,  
Mario Alberto Montoya Brand

**Cuaderno 7 - Febrero 2003**

**ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS BENEFICIOS  
DE LAS EMPRESAS MANUFACTURERAS EN  
COLOMBIA,**

**1995 – 2000**

Alberto Jaramillo (Coordinador),  
Juan Sebastián Maya Arango, Hermilson  
Velásquez Ceballos, Javier Santiago Ortiz,  
Lina Marcela Cardona Sosa

**Cuaderno 8 - Marzo 2003**

**LOS DILEMAS DEL RECTOR: EL CASO DE  
LA UNIVERSIDAD EAFIT**

Álvaro Pineda Botero

**Cuaderno 9 - Abril 2003**

**INFORME DE COYUNTURA: ABRIL DE 2003**

Grupo de Análisis de Coyuntura Económica

**Cuaderno 10 - Mayo 2003**

**GRUPOS DE INVESTIGACIÓN**

Escuela de Administración

Dirección de Investigación y Docencia

**Cuaderno 11 - Junio 2003**

**GRUPOS DE INVESTIGACIÓN ESCUELA DE  
CIENCIAS Y HUMANIDADES, ESCUELA DE  
DERECHO, CENTRO DE IDIOMAS Y  
DEPARTAMENTO DE DESARROLLO ESTUDIANTIL**

Dirección de Investigación y Docencia

**Cuaderno 12 - Junio 2003**

**GRUPOS DE INVESTIGACIÓN -  
ESCUELA DE INGENIERÍA**

Dirección de Investigación y Docencia

**Cuaderno 13 - Julio 2003**

**PROGRAMA JÓVENES INVESTIGADORES  
– COLCIENCIAS: EL ÁREA DE LIBRE COMERCIO  
DE LAS AMÉRICAS Y  
LAS NEGOCIACIONES DE SERVICIOS**

Grupo de Estudios en Economía y Empresa

**Cuaderno 14 - Noviembre 2003**

**BIBLIOGRAFÍA DE LA NOVELA COLOMBIANA**

Álvaro Pineda Botero, Sandra Isabel Pérez,  
María del Carmen Rosero y María Graciela Calle

**Cuaderno 15 - Febrero 2004**

**PUBLICACIONES Y PONENCIA 2003**

Dirección de Investigación y Docencia

**Cuaderno 16 - Marzo 2004**

**LA APLICACIÓN DEL DERECHO EN LOS SISTEMAS  
JURÍDICOS CONSTITUCIONALIZADOS**

Gloria Patricia Lopera Mesa

**Cuaderno 17 - Mayo 2004**

**PRODUCTOS Y SERVICIOS FINANCIEROS A GRAN  
ESCALA PARA LA MICROEMPRESA: HACIA UN  
MODELO VIABLE**

Nicolás Ossa Betancur

**Cuaderno 18 - Mayo 2004**

**ARTÍCULOS RESULTADO DE LOS PROYECTOS DE  
GRADO REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES  
DE INGENIERÍA DE PRODUCCIÓN QUE SE  
GRADUARON EN EL 2003**

Departamento de Ingeniería de Producción

**Cuaderno 19 - Junio 2004**

**ARTÍCULOS DE LOS PROYECTOS DE GRADO  
REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES DE  
INGENIERÍA MECÁNICA QUE SE GRADUARON EN  
EL AÑO 2003**

Departamento de Ingeniería Mecánica

**Cuaderno 20 - Junio 2004**

**ARTÍCULOS RESULTADO DE LOS PROYECTOS  
DE GRADO REALIZADOS POR LOS  
ESTUDIANTES DE INGENIERÍA DE PROCESOS  
QUE SE GRADUARON EN  
EL 2003**

Departamento de Ingeniería de Procesos

**Cuaderno 21 - Agosto 2004**

**ASPECTOS GEOMORFOLÓGICOS DE LA AVENIDA  
TORRENCIAL DEL 31 DE ENERO DE 1994 EN LA  
CUENCA DEL RÍO FRAILE Y  
SUS FENÓMENOS ASOCIADOS**

Juan Luis González, Omar Alberto Chavez,  
Michel Hermelín

**Cuaderno 22 - Agosto 2004**

**DIFERENCIAS Y SIMILITUDES EN LAS TEORÍAS  
DEL CRECIMIENTO ECONÓMICO**

Marleny Cardona Acevedo, Francisco Zuluaga Díaz,  
Carlos Andrés Cano Gamboa,  
Carolina Gómez Alvis

**Cuaderno 23 - Agosto 2004**

**GUIDELINES FOR ORAL ASSESSMENT**

Grupo de investigación Centro de Idiomas

**Cuaderno 24 - Octubre 2004**

**REFLEXIONES SOBRE LA INVESTIGACIÓN DESDE  
EAFIT**

Dirección de investigación y Docencia

**Cuaderno 25 - Septiembre 2004**

**LAS MARCAS PROPIAS DESDE  
LA PERSPECTIVA DEL CONSUMIDOR FINAL**

Belisario Cabrejos Doig

**Cuaderno 26 - Febrero 2005**

**PUBLICACIONES Y PONENCIAS -2004-**

Dirección de investigación y Docencia

**Cuaderno 27 - Marzo 2005**

**EL MERCADEO EN LA INDUSTRIA DE LA CONFECCIÓN - 15 AÑOS DESPUÉS -**

Belisario Cabrejos Doig

**Cuaderno 28 - Abril 2005**

**LA SOCIOLOGÍA FRENTE A LOS ESPEJOS DEL TIEMPO: MODERNIDAD, POSTMODERNIDAD Y GLOBALIZACIÓN**

Miguel Ángel Beltrán, Marleny Cardona Acevedo

**Cuaderno 29 - Abril 2005**

**“OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO”**

Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos -GIPAB-

**Cuaderno 30 - Mayo 2005**

**EVALUACIÓN A ESCALA DE PLANTA PILOTO DEL PROCESO INDUSTRIAL PARA LA OBTENCIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE CARDAMOMO, BAJO LA FILOSOFÍA “CERO EMISIONES”**

Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos -GIPAB-

**Cuaderno 31 - Junio 2005**

**LA DEMANDA POR FORMACIÓN PERMANENTE Y CONSULTORÍA UNIVERSITARIA**

Enrique Barriga Manrique

**Cuaderno 32 - Junio 2005**

**ARTÍCULOS DE LOS PROYECTOS DE GRADO REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES DE INGENIERÍA MECÁNICA QUE SE GRADUARON EN EL AÑO 2004**

Escuela de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Mecánica

**Cuaderno 33 - Julio 2005**

**PULVERIZACIÓN DE COLORANTES NATURALES POR SECADO POR AUTOMIZACIÓN**

Grupo de Investigación Desarrollo y Diseño de Procesos -DDP-

Departamento de Ingeniería de Procesos

**Cuaderno 34 - Julio 2005**

**“FOTODEGRADACIÓN DE SOLUCIONES DE CLOROFENOL-CROMO Y TOLUENO-BENCENO UTILIZANDO COMO CATALIZADOR MEZCLA DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO<sub>2</sub>), BENTONITA Y CENIZA VOLANTE”**

Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos -GIPAB-  
Edison Gil Pavas

**Cuaderno 35 - Septiembre 2005**

**HACIA UN MODELO DE FORMACIÓN CONTINUADA DE DOCENTES DE EDUCACIÓN SUPERIOR EN EL USO PEDAGÓGICO DE LAS TECNOLOGÍAS DE INFORMACIÓN Y COMUNICACIÓN**

Claudia María Zea R., María del Rosario Atuesta V., Gustavo Adolfo Villegas L., Patricia Toro P., Beatriz Nicholls E., Natalia Foronda V.

**Cuaderno 36 - Septiembre 2005**

**ELABORACIÓN DE UN INSTRUMENTO PARA EL ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE CAMBIO ASOCIADOS CON LA IMPLANTACIÓN DEL TPM EN COLOMBIA**

Grupos de Investigación:

Grupo de Estudios de la Gerencia en Colombia  
Grupo de Estudios en Mantenimiento Industrial (GEMI)

**Cuaderno 37 - Septiembre 2005**

**PRODUCTOS Y SERVICIOS FINANCIEROS A GRAN ESCALA PARA LA MICROEMPRESA COLOMBIANA**

Nicolás Ossa Betancur

Grupo de Investigación en Finanzas y Banca  
Área Microfinanzas

**Cuaderno 38 - Noviembre 2005**

**PROCESO “ACOPLADO” FÍSICO-QUÍMICO Y BIOTECNOLÓGICO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON CIANURO**

Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos -GIPAB-

**Cuaderno 39 - Febrero 2006**

**LECTURE NOTES ON NUMERICAL ANALYSIS**

Manuel Julio García R.

Department of Mechanical Engineering

**Cuaderno 40 - Febrero 2006**

**MÉTODOS DIRECTOS PARA LA SOLUCIÓN DE SISTEMAS DE ECUACIONES LINEALES SIMÉTRICOS, INDEFINIDOS, DISPERSOS Y DE GRAN DIMENSIÓN**

Juan David Jaramillo Jaramillo, Antonio M. Vidal Maciá,

Francisco José Correa Zabala

**Cuaderno 41- Marzo 2006**

**PUBLICACIONES, PONENCIAS, PATENTES Y REGISTROS 2005**

Dirección de Investigación y Docencia

**Cuaderno 42- Mayo 2006**

**A PROPÓSITO DE LA DISCUSIÓN SOBRE EL DERECHO PENAL “MODERNO” Y LA SOCIEDAD DEL RIESGO**

Diana Patricia Arias Holguín

Grupo de Estudios Penales (GEP)

**Cuaderno 43- Junio 2006**

**ARTÍCULOS DE LOS PROYECTOS DE GRADO REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES DE INGENIERÍA MECÁNICA QUE SE GRADUARON EN EL AÑO 2005**

Departamento de Ingeniería Mecánica

Escuela de Ingeniería

**Cuaderno 44- Junio 2006**

**EL “ACTUAR EN LUGAR DE OTRO” EN EL CÓDIGO PENAL COLOMBIANO, ÁMBITO DE APLICACIÓN Y PROBLEMAS MÁS RELEVANTES DE LA FÓRMULA DEL ART. 29 INCISO 3**

Susana Escobar Vélez

Grupo de Estudios Penales (GEP)

**Cuaderno 45- Septiembre 2006**

**ARTÍCULOS DE LOS PROYECTOS DE GRADO REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES DE INGENIERÍA DE DISEÑO DE PRODUCTO QUE SE GRADUARON EN EL AÑO 2004 Y EN EL 2005-1**

Departamento de Ingeniería de Diseño de Producto

Escuela de Ingeniería

**Cuaderno 46- Octubre 2006**

**COMENTARIOS A VISIÓN COLOMBIA II CENTENARIO: 2019**

Andrés Ramírez H., Mauricio Ramírez Gómez y

Marleny Cardona Acevedo

*Profesores del Departamento de Economía*

Antonio Barboza V., Gloria Patricia Lopera M.,

José David Posada B. y José A. Toro V.

*Profesores del Departamento de Derecho*

Carolina Ariza Z. - *Estudiante de Derecho*

Saúl Echavarría Yepes-*Departamento de Humanidades*

**Cuaderno 47- Octubre 2006**

**LA DELINCUENCIA EN LA EMPRESA: PROBLEMAS DE AUTORÍA Y PARTICIPACIÓN EN DELITOS COMUNES**

Grupo de Estudios Penales (GEP)

Maximiliano A. Aramburo C.

**Cuaderno 48 - Octubre 2006**

**GUIDELINES FOR TEACHING AND ASSESSING WRITING**

Grupo de Investigación - Centro de Idiomas (GICI)

Ana Muñoz

Sandra Gaviria

Marcela Palacio

**Cuaderno 49 - Noviembre 2006**

**APLICACIÓN DE LOS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS PARA LA DESTRUCCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y OTRAS SUSTANCIAS EN FUENTES HÍDRICAS**

Grupo de Investigación Procesos Ambientales y

Biotecnológicos -GIPAB-

Edison Gil Pavas

Kevin Molina Tirado

