

**“FOTODEGRADACIÓN DE SOLUCIONES DE
CLOROFENOL-CROMO Y TOLUENO-BENCENO
UTILIZANDO COMO CATALIZADOR MEZCLA
DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂),
BENTONITA Y CENIZA VOLANTE”**

Investigador Principal:
EDISON GIL PAVAS

Auxiliares de Investigación:
CLAUDIA PALACIO CHAMAT
CATALINA BAENA
JUAN MIGUEL MEDINA

**Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos -GIPAB-
Línea de Investigación: Procesos Avanzados de Oxidación
UNIVERSIDAD EAFIT**

Comentarios: Favor dirigirlos a egil@eafit.edu.co

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

TABLA DE CONTENIDO

Autores	3
Resumen	4
Objetivos	5
Introducción	6
Planteamiento del Problema	8
Marco Teórico	9
Fotocatálisis como alternativa	12
Metodología	15
Materiales y métodos	15
Sistema 4-clorofenol-Cromo VI	17
Diseño de experimentos	17
Diseño Preliminar	17
Descripción del modelo	18
Resultados y análisis para el sistema 4-clorofenol y cromo VI	20
Datos obtenidos en el diseño preliminar	20
Diseño de experimentos para el sistema 4-clorofenol y cromo VI	21
Datos obtenidos con luz artificial	22
Análisis de la concentración final de cromo hexavalente	23
Análisis de la concentración final de 4-clorofenol	25
Datos obtenidos con luz solar	27
Análisis de la concentración final de cromo hexavalente	28
Análisis de la concentración final de 4-clorofenol	30
Ensayos adicionales	32
Cinética	34
Sistema benceno-tolueno	47
Variables de entrada y de respuesta	47
Resultados y análisis para el sistema benceno-tolueno	48
Datos obtenidos en el diseño preliminar	48
Diseño de experimentos para el sistema benceno-tolueno	49
Análisis de la concentración final de benceno	51
Análisis de la concentración final de tolueno	53
Ensayos adicionales	55
Cinética	56
Conclusiones	58
Bibliografía	62
Agradecimientos	63

RESUMEN

En este informe se muestra el comportamiento del sistema compuesto cromo hexavalente / 4-clorofenol, benceno-tolueno utilizando como catalizador mezclas de TiO_2 , bentonita y ceniza volante, cuando es sometido a un proceso de degradación por medio de fotocátalisis heterogénea en un foto-reactor Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) a escala de laboratorio, se utilizó luz artificial y luz natural como fuente de energía. Se analiza el efecto de los parámetros de operación más importantes del foto-reactor sobre la concentración final de los contaminantes, para determinar las condiciones de operación con las que se alcancen los máximos niveles de degradación posibles. Las variables analizadas fueron pH, concentración de catalizador y tiempo de recirculación. Para el diseño de experimentos y optimización se utilizó el software estadístico Statgraphics 5.0

Para el sistema 4-clorofenol-CrVI se obtuvo una reducción del 87.4% del Cr VI y una degradación del 64% del 4-clorofenol con luz artificial y con luz solar una reducción 72.71% para el Cr VI y una degradación del 72,32% para el 4-clorofenol. Bajo las condiciones de operación empleadas se encontró que la fotodegradación del sistema 4-clorofenol-CrVI obedece una cinética de primer orden y se ajusta al modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Para el sistema benceno-tolueno se trabajó con luz artificial mostrando una degradación del 100% para ambos contaminantes. Bajo las condiciones de operación empleadas se encontró que la fotodegradación del sistema benceno-tolueno obedece una cinética de primer orden.

PALABRAS CLAVE

Fotocátalisis, foto-oxidación, clorofenol, cromo hexavalente, dióxido de titanio, ceniza volante, Bentonita, tolueno, benceno.

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.

Docente 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.

La hoja de vida y la del grupo se puede consultar en la siguiente dirección de COLCIENCIAS:
<http://pamplonita.colciencias.gov.co:8081/scienti/html/index.html>.
e-mail: egil@eafit.edu.co

CLAUDIA PALACIO CH.

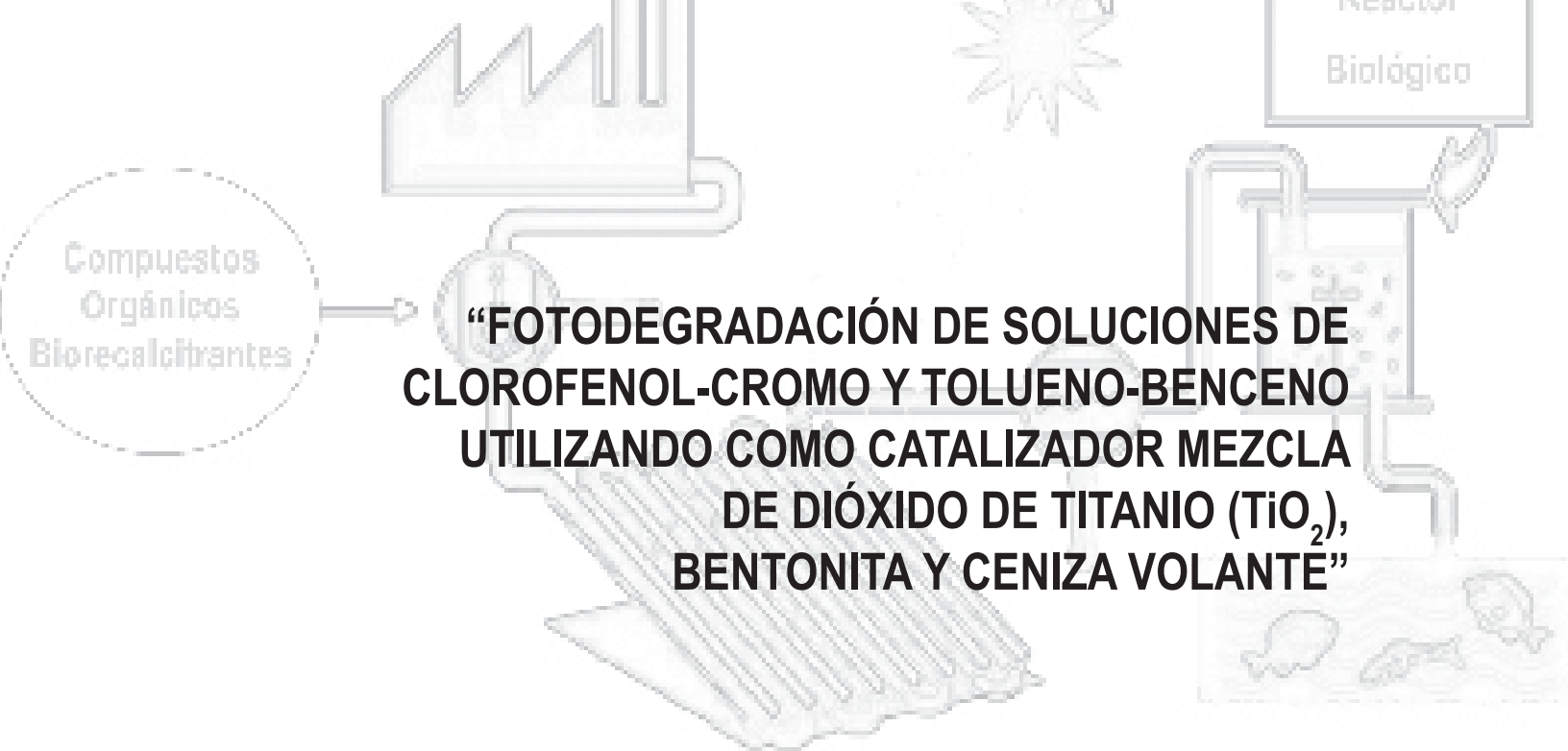
Ingeniera de Procesos, egresada de la Universidad EAFIT.

CATALINA BAENA

Ingeniera de Procesos, egresada de la Universidad EAFIT.

JUAN MIGUEL MEDINA

Ingeniero de Procesos, egresada de la Universidad EAFIT.



“FOTODEGRADACIÓN DE SOLUCIONES DE CLOROFENOL-CROMO Y TOLUENO-BENCENO UTILIZANDO COMO CATALIZADOR MEZCLA DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂), BENTONITA Y CENIZA VOLANTE”

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la fotodegradación de soluciones acuosas clorofenol-cromo y benceno-tolueno empleando como catalizadores en suspensión, mezclas de óxido de titanio, bentonita y ceniza volante, utilizando un foto-reactor tubular a escala de laboratorio.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

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

- Evaluar la fotodegradación de las soluciones acuosas clorofenol-cromo y benceno-tolueno, utilizando como catalizador mezclas preparadas de TiO₂, Bentonita y ceniza volante. Para evaluar la efectividad del proceso se cotejan las concentraciones iniciales de los contaminantes con los resultados de las concentraciones finales de los contaminantes después del tratamiento y estos se comparan con los límites permisibles por la legislación.
- Evaluar el efecto del pH, tiempo de residencia en el reactor y concentración de catalizadores

utilizando luz solar y artificial en el proceso de foto-oxidación.

- Determinar condiciones adecuadas (pH, tiempo de residencia en el reactor y concentración inicial de catalizadores) en el proceso de foto-oxidación.
- Determinar los parámetros cinéticos de la degradación con las mezclas de catalizadores utilizados.
- Comparar los resultados obtenidos de los catalizadores propuestos con los resultados obtenidos con el dióxido de titanio (TiO₂).

INTRODUCCIÓN

En el mundo el consumo anual de agua es cercano a $9 \times 10^3 \text{ km}^3$ y actualmente, la cantidad de agua potable potencialmente disponible por año está entre $10 - 30 \times 10^3 \text{ km}^3$ (UNESCO Report, 2003). Por otra parte, la extracción de agua para consumo humano excede la capacidad de los ecosistemas naturales. Sumado a ello, comunidades enteras son azotadas por problemas sanitarios y enfermedades asociadas al agua; de tal forma que el ochenta por ciento de las enfermedades en países en vía de desarrollo son

causados por un abastecimiento de agua deficiente y de mala calidad. El agua, muy a pesar de las dificultades para obtenerla, es el elemento central de todos los procesos vitales, sociales y económicos en el marco de un ciclo cerrado (Figura.1). Este ciclo se encuentra en crisis, puesto que el incremento y el desarrollo de la sociedad de consumo exigen un aumento constante de las actividades industriales y agroindustriales. Estas actividades generan una enorme variedad y cantidad de sustancias químicas, las cuales llegan al ciclo del agua por diferentes vías poniendo en peligro el frágil equilibrio natural, del cual todos los animales, incluyendo el hombre, son tributarios.

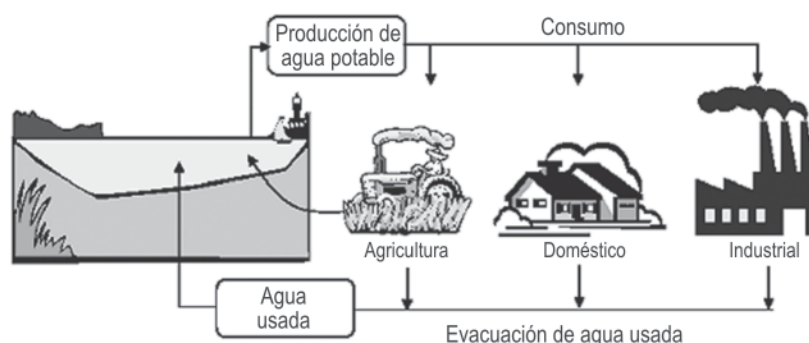
Como oposición a esta problemática, existen algunas metodologías clásicas de tratamiento, entre las que se pueden citar: la precipitación, la adsorción sobre carbono activado, la cloración, la floculación, la ósmosis inversa, la combustión y la oxidación biológica aerobia. Es importante mencionar que algunas de estas técnicas tales como la precipitación, la floculación y la adsorción sobre carbono activado, transfieren el contaminante desde la fase acuosa a otra pero sin destruirlo; otras pueden presentar una baja velocidad de remoción del contaminante, o ser rápidos pero no selectivos como la combustión, generando así costos apreciables en energía o en el diseño del reactor. La oxidación biológica aerobia, la alternativa más económica, resulta inadecuada cuando el compuesto es no biodegradable, tóxico o inhibe la actividad bacteriana. Otros procesos de conversión pueden resultar limitados por factores económicos, por un bajo potencial de destrucción, por las características del efluente o por la tendencia a formar subproductos peligrosos.

Por lo tanto, con los resultados del proyecto se pretende mostrar la fotocatalisis como una alternativa viable que permita disminuir el impacto ambiental causado por las aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos recalcitrantes, como herramienta principal para dar solución a este problema, considerando que:

- a) Degrada fácilmente la materia orgánica presente en aguas residuales, por medio de la oxidación o mineralización, en este caso, de los cianuros. (Vanegas, 2004).
- b) Permite disminuir los costos de tratamiento de agua, tanto para descarga como recirculación, ya que es más eficiente, seguro y menos complejo que los sistemas de tratamientos biológicos. (Alfano, 1997).
- c) Destruye los contaminantes sin transportarlos a otro medio, no genera residuos y no requiere de neutralización posterior de algún compuesto luego de su utilización. Esta característica la convierte en una innovación en tecnologías limpias para el tratamiento de aguas. (Alfano, 1997).
- d) Su configuración es simple y se compone principalmente de una superficie donde se soporta el catalizador, un número determinado de tubos de luz UV para producir la reacción fotocatalítica y un contenedor cerrado que le da la forma de un reactor. (Londoño 2001).
- e) Los requisitos de energía son bajos y se produce una oxidación completa de los contaminantes hasta cianatos, 1000 veces menos tóxicos, CO₂ y Agua. (Doménech, 2001).
- f) Posee altas eficiencias de destrucción a temperatura ambiente y no requiere ningún aditivo químico. (Cerdá, 1977).

Cabe anotar entonces que la fotocatalisis, con todos sus beneficios, es una herramienta que puede ser de gran ayuda 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.

FIGURA 1
Fragmento simplificado del ciclo del agua



PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El cromo hexavalente y el 4-clorofenol son ampliamente utilizados en la industria, el cromo hexavalente se usa para la elaboración de recubrimientos metálicos, tintas y pigmentos. Además para el curtido del cuero y para la preservación de la madera [Vermont, 2002]. Su presencia en los cuerpos acuáticos constituye un problema grave de contaminación debido a la descarga inadecuada de agua de desecho industrial. Estos efluentes se deben tratar con el fin de reducir la concentración del cromo hexavalente, puesto que su presencia afecta los procesos de nitrificación de los ambientes acuáticos y produce un incremento sustancial de la materia orgánica en el agua. [Schrank, 2002]

En el aire, los compuestos de cromo están presentes, en su mayoría, como partículas finas de polvo las cuales eventualmente se posan sobre la tierra y el agua. El cromo puede atacar fuertemente el suelo y sólo una pequeña cantidad se puede disolver en agua y penetrar a mayor profundidad hacia el agua subterránea.

Los clorofenoles son compuestos químicos orgánicos utilizados ampliamente en la industria petroquímica, papelería, de plásticos, pesticidas e insecticidas y también en la desinfección convencional del agua potable [Yue, 2002]. Representan una importante

clase de contaminante ambiental del agua, ya que pueden ser introducidas en esta durante su manufactura y uso o bien a través de la degradación de otros químicos (ácidos fenoxialcanóicos) [Davies, 2002]. El 4-clorofenol (monoclorado) se emplea generalmente como intermediario en la manufactura de tintas. [Pandiyán, 2002]

El Benceno y el Tolueno son ampliamente utilizados en la industria como solventes o precursores químicos, debido a sus características químicas y su bajo costo. Sin embargo, estos solventes orgánicos son contaminantes altamente persistentes que resisten en grado variable a la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo cual su vida media en el ambiente puede ser elevada (Blanco, 1998).

Además el benceno y el tolueno en altas concentraciones son peligrosos para la salud humana y demás seres vivos, cuyos efectos pueden variar desde náuseas hasta la muerte, en casos crónicos de intoxicación (Asociación Chilena de Seguridad, 2002).

Es fácil encontrar concentraciones considerables de estos compuestos en aguas de proceso o en aguas para consumo humano que entren en contacto con este tipo de solventes.

También se encuentran en altas concentraciones en aguas que han sido afectadas por derrames de

petróleo, ya que el Benceno y el Tolueno, se logran solubilizar en el agua acumulándose en cantidades peligrosas para los animales y el medio ambiente.

Por esta razón se deben estudiar métodos capaces de eliminar este tipo de compuestos contaminantes residuales o transformarlos en materiales inocuos al hombre y a la naturaleza a un bajo costo. Debido a que los contaminantes mencionados tienen gran impacto ambiental por su alta toxicidad y posibles efectos carcinógenos sobre los humanos, se vio la necesidad de elegir un método de degradación en el cual se determinen las condiciones adecuadas de operación, los parámetros que intervienen y la eficiencia del proceso.

El método a utilizar es la fotocatalisis el cual ha sido desarrollado usando TiO_2 como catalizador y luz artificial

MARCO TEÓRICO

En los últimos años, procesos fotoquímicos y electroquímicos han sido propuestos como una alternativa simple, económica y sostenible para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias antropogénicas difícilmente biodegradables (Ollis and Ekabi, 1993; Blesa, 2001, Torres 2003), así como para purificar y desinfectar aguas destinadas al consumo humano (Rincón et al., 2001; Yue, 2002).

La búsqueda de tecnologías limpias para el tratamiento de estos contaminantes contribuye al desarrollo de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), los cuales son capaces de degradar estos contaminantes a sustancias que son inocuas para el medio ambiente por lo que constituyen uno de los futuros recursos tecnológicos para el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos.

Los POA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue establecido inicialmente por W. H.

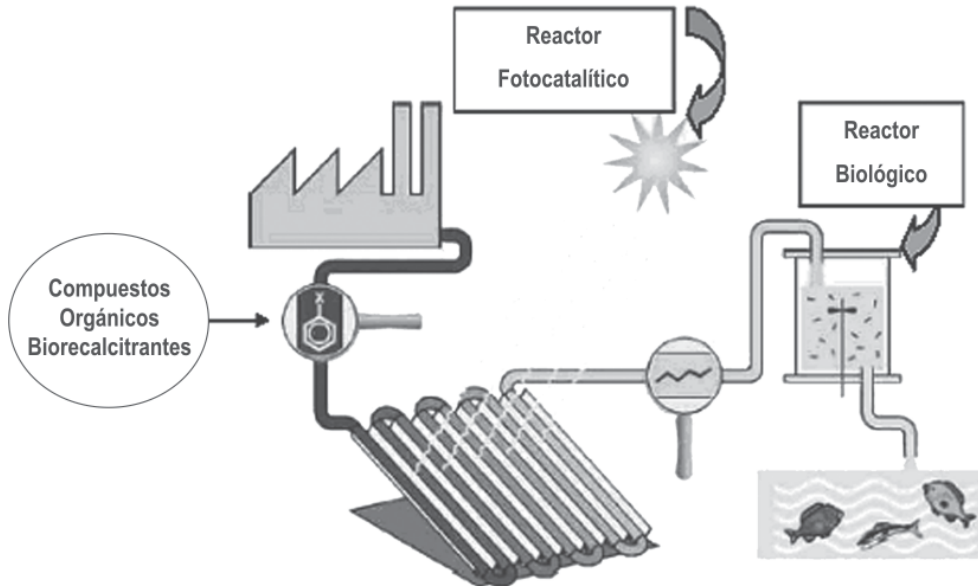
Glaze y colaboradores (Glaze,2000), quienes definieron los POAs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH^\cdot). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica (Doménech, 1998).

La eficiencia de estas técnicas se basa en la participación de radicales hidroxilo, OH^\cdot , que poseen las propiedades adecuadas para atacar la mayoría de los compuestos orgánicos y reaccionar $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que los oxidantes alternativos. (Alfano,1997)

Una importante desventaja de estos procesos es que sus costos operacionales son relativamente altos comparados a los de un tratamiento biológico. Sin embargo, su utilización como etapa de pre-tratamiento para el aumento de la bio-degradabilidad de las aguas que contienen compuestos no-biodegradables, puede ser justificada si los productos intermediarios formados son fácilmente degradados por microorganismos en un tratamiento biológico posterior. De esta manera, la combinación de un proceso fotocatalítico, como un tratamiento preliminar, seguido de un proceso biológico se constituye en una alternativa económicamente viable. La figura 2. representa el esquema conceptual de un acoplamiento entre las tecnologías fotoquímicas y biológicas.

Dada la fuerte contaminación a la cual nos vemos enfrentados, a causa de la actividad industrial en la que se generan vertimientos con un alto grado de compuestos como el cromo hexavalente, 4-clorofenol, benceno y tolueno, se han desarrollado técnicas eficientes como la "fotocatalisis" que logran disminuir o eliminar la concentración de dichos contaminantes o transformarlos en materiales inocuos al hombre y a la naturaleza. También pueden ser procesados eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación

FIGURA 2
Esquema Conceptual de acoplamiento entre las tecnologías de fotocatalísis y de tratamiento biológico



térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. La fotocatalísis, en cambio, logra reducir la concentración de estos contaminantes hasta los niveles permisibles por el ministerio del medio ambiente (Gil, 2002, D'Henezela, 1997).

Por esta razón se eligió este método, que además presenta las siguientes ventajas [Doménech, 1998]:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales.

Con base en las ventajas anteriormente descritas, se puede decir que la fotocatalisis es un método rentable, de fácil implementación y uso.

El desarrollo de este método tiene diferentes impactos:

- **Impacto Académico:** Este proyecto permitirá a la Universidad EAFIT impulsar el desarrollo del método de descontaminación de aguas residuales en el ámbito local, regional, nacional e incluso internacional. Adicionalmente, permitirá que cada uno de los estudiantes que participen en el proyecto apliquen todos los conceptos aprendidos durante todo el programa académico. También, les proporcionará una conciencia ambiental, ya que el proceso de transformación a utilizar es un proceso "amigable" con el medio ambiente.
- **Impacto Tecnológico:** La fotocatalisis es uno de los métodos más promisorios para la destrucción de sustancias tóxicas. Es una reacción química heterogénea generada por la radiación UV y la incorporación de fotocatalizadores sólidos en suspensión. La interacción de la luz con la materia ha sido tema de investigación por las autoridades científicas de tiempo atrás y, aun hoy, se continúa estudiando en el ámbito mundial.
- **Impacto Ambiental:** Los recursos de tipo hídrico han sido objeto de especial interés y preocupación, siendo necesarios para cualquier actividad industrial, agrícola o de supervivencia humana. La comprensión de esta realidad ha hecho que se comience a legislar y controlar el uso, la conservación y la descarga de las corrientes hídricas.

El proceso de tratamiento, basado en el uso de catalizadores a base de titanio, mediante una reacción de fotocatalisis, presenta un alto potencial de aplicación en la industria, mediante la destrucción de compuestos orgánicos tóxicos presentes en agua produciendo así un cambio positivo en el ambiente.

- **Impacto Social:** El hombre, en su empeño por satisfacer sus necesidades, ha causado innumerables modificaciones en la naturaleza, sin desconocer que todas estas actividades han contribuido a mejorar las condiciones de vida en muchas regiones, pero también en muchos casos ha comprometido seriamente el recurso agua.

A medida que la población aumenta las industrias también crecen, las cuales a su vez vierten en las aguas un vasto conjunto de contaminantes. En éste proyecto, el método de descontaminación, se presenta como una práctica prometedora para la recuperación de fuentes hídricas contaminadas; el procedimiento hace parte de las acciones concretas y oportunas para garantizar en un futuro la calidad de las fuentes de agua. [Gil, 2001]

FOTOCATÁLISIS COMO ALTERNATIVA

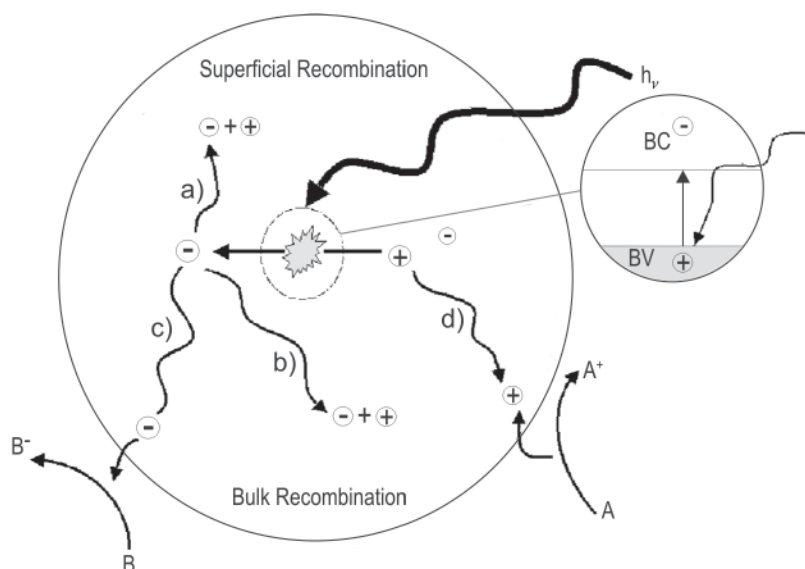
Los procesos fotoquímicos de descontaminación de agua, se basan en la acción de la radiación solar sobre un foto-catalizador, es decir, un sistema sensible a los fotones y que una vez foto-estimulado puede catalizar una reacción química, en este caso la degradación de sustancias contaminantes. Entre los sistemas fotoquímicos, los sistemas que combinan luz ultravioleta (UV), óxido de titanio (TiO_2) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), así como también los que incluyen UV, hierro (III) y H_2O_2 , son considerados entre los más satisfactorios para la remediación de aguas contaminadas. Estos sistemas son comúnmente conocidos como fotocatalisis heterogénea y reacción foto-Fenton, respectivamente. Un amplio número de aplicaciones ha sido reportado para diferentes compuestos usando estos sistemas (Bahnmann et al. 1994; Blanco, 2000; Blount, 2001; Navio, 1996), cuyo principio es el mismo: la producción de la especie $\cdot\text{OH}$, el cual es un poderoso agente oxidante que supera en capacidad a otros más conocidos como el ozono, el hipoclorito, el peróxido de hidrógeno o el cloro.

La fotocatalisis heterogénea es 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 reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes sin que el catalizador sufra cambios químicos. La fuerza impulsora de este proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas (Doménech, 1998).

Cuando una partícula de semiconductor es excitada con luz de alta energía se originan pares electrón-hueco cuya vida media está en el intervalo de nanosegundos (Figura 3). Estos pares pueden llevar a cabo varios procesos: (Doménech, 1998).

- Migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas generando procesos de oxidación y de reducción con los huecos y electrones respectivamente (procesos c y d).
- No alcanzar a separarse y llevar a cabo procesos de recombinación superficial (proceso a) o en el volumen (proceso b).

FIGURA 3
Procesos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito bajo iluminación (Doménech, 1998)

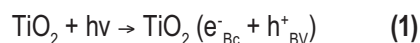


En la fotocatalisis se busca inhibir los procesos de recombinación a y b, y promover los procesos de migración c y d; ya que son estos últimos los que después de una cadena de reacciones terminan oxidando la materia orgánica.

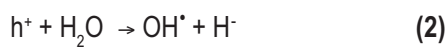
MECANISMOS DE REACCIÓN

El mecanismo completo por medio del cual se efectúa la oxidación es el siguiente (Gómez, 2000):

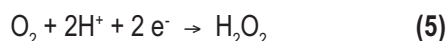
Se ilumina un semiconductor (por ejemplo TiO_2) con luz ultravioleta de energía superior al band gap que origina un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos en la banda de valencia (par electrón-hueco). Ecuación (1).



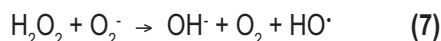
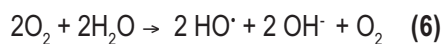
En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O adsorbida como con grupos OH^- para formar radicales hidroxilo (OH^\bullet) (ecuaciones 2 y 3):



Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular que actúa como aceptor de electrones para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno (ecuaciones 4 y 5):



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilo mediante las siguientes reacciones:



Finalmente, los radicales hidroxilo generados, son capaces de atacar y oxidar los compuestos orgánicos presentes.

METODOLOGÍA

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Se utilizó un foto-reactor cilindro parabólico compuesto (CPC), diseñado para la fotodegradación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Estos dispositivos proporcionan una de las mejores ópticas para los sistemas de baja concentración. El sistema se diseñó con la opción de ser trabajado con luz artificial como con luz solar. El catalizador utilizado fue el dióxido de titanio, TiO_2 , Degussa P25, el cual fue empleado en suspensión en la solución. El cual cuenta con una fuente de luz UV aportada por 8 lámparas germicidas (252 nm cada una) y una potencia de 30 W cada una. que iluminan su interior y

es reflejada por una lámina cóncava de aluminio con un radio de 72.72 mm y un espesor de 3 mm. Posee 8 tubos de borosilicato de radio interior 20 mm, de radio exterior 24 mm y longitud 1026 mm, por donde circula el agua 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. (Gil, 2003)

El foto-reactor CPC presenta las siguientes ventajas:

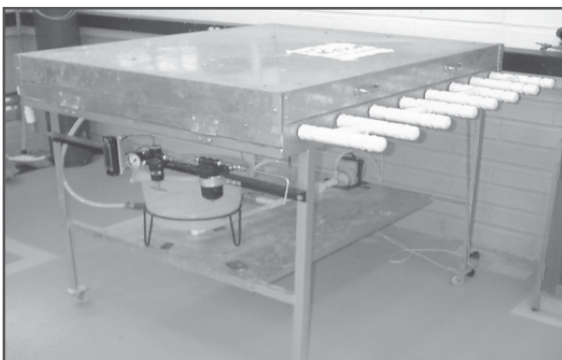
- Presenta buenos resultados para fotocatalisis con luz solar y artificial.
- Por ser un sistema cerrado permite trabajar en un amplio rango de caudales y presiones (dentro de los permisibles por los materiales de construcción), favoreciendo números de Reynolds elevados, mejorando la transferencia de masa y por ende, la eficiencia global del proceso.
- Es un sistema flexible que puede ser utilizado tanto con lámparas, como con luz solar.
- Gracias al diseño de la superficie reflectante la radiación es distribuida alrededor de todo el foto-reactor, garantizando la iluminación total del área disponible.

Reactivos

- Dicromato de potasio, 99.5 % pureza, marca: Carlo Erba
- 4-Clorofenol, 98 % de pureza, marca: Merck
- Dióxido de titanio, Degussa P-25
- Bentonita, Bell Chem internacional Ltda.
- 4-aminoantipirina, Merck
- Ferrocianuro de potasio, Sigma
- Difenilcarbazida, Merck

- Azida sódica, Sigma
- Ceniza volante, residuos de Fabricado.
- Ácido sulfúrico grado analítico, 95-98 % pureza, EM Science
- NaOH grado analítico, 95-97% pureza, EM Science
- Benceno grado reactivo, Merck
- Tolueno grado reactivo, Merck
- Agua destilada

FIGURA 4
Foto-reactor CPC, empleado



MÉTODOS

Para la determinación de los contaminantes se emplearon los métodos normalizados recomendados (APHA, AWWA, WPCF, 1992), para el 4-clorofenol, 5530D Método fotométrico directo de la 4-aminoantipirina. Para el cromo, 3500 CDR "Método Colorimétrico" de la difenilcarbazida.

Debido a la estructura química tan similar que presentan el benceno y el tolueno se requirió diseñar un método cromatográfico que además de ofrecer una buena resolución de los compuestos, evitara el solapamiento de sus respectivos picos. Para la estandarización de las condiciones de operación de éste método se siguió el siguiente procedimiento:

- Se definió el nitrógeno como gas portador debido a que, es un gas de alto peso molecular (comparado

con otros gases utilizados en CG como Helio ó Hidrógeno), por lo cual genera un mayor número de platos teóricos y por consiguiente una mayor eficiencia de resolución.

- Se ensayó el poder de resolución de los compuestos en varias columnas hasta obtener un óptimo resultado en una columna marca Perkin-Elmer, modelo Elite-5.
- Se ajustaron los flujos y presiones óptimas de nitrógeno, aire y gas auxiliar según lo recomendado por el fabricante para el detector de ionización de llama, además del valor de split apropiado. Se estudiaron posibles cambios en la rampa de temperaturas del horno (usándose finalmente): 90°C (5min), 10 °C/min hasta 150°C (3min).
- Se fijaron las temperaturas de inyección y detección de la muestra, así como el tiempo total de análisis.

SISTEMA 4-CLOROFENOL-CROMO VI

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

DISEÑO PRELIMINAR

Inicialmente se determinó el porcentaje de cada uno de los materiales (TiO_2 , bentonita y ceniza volante) utilizados en la mezcla del catalizador, para la determinación de los porcentajes, basados en la literatura y proyectos anteriores (parámetros óptimos) se fijaron los siguientes parámetros: pH, tiempo de recirculación, concentración del 4-clorofenol y del cromo hexavalente y concentración de la solución, variando solo los porcentajes de los catalizadores, aplicando un diseño factorial 2^n .

TABLA 1
Valores constantes para el diseño preliminar

Factor	Unidades	Valor
pH		3
Tiempo de recirculación	h	1
Concentración. 4-clorofenol	mg/L	76.27
Concentración. Cromo hexavalente	mg/L	77.36
Concentración de mezcla de catalizador	g/L	0,6

TABLA 2
Diseño preliminar

Ensayo N°	% TiO ₂	% Bentonita	%Ceniza Volante
1	50	25	25
2	20	40	40
3	16,7	16,7	66,6
4	16,7	66,6	16,7
5	33,33	33,33	33,33
6	28,6	57,1	14,3
7	28,6	14,3	57,1
8	11,1	44,44	44,4

(Statgraphics 5.0)

DESCRIPCIÓN DEL MODELO

Una vez determinados los porcentajes de cada uno de los materiales para la preparación del catalizador, se seleccionó el diseño de experimentos de Box-Behnken, para la realización de cada una de los experimentos y así establecer cuales son los factores fundamentales en el proceso, éste diseño permite inspeccionar la respuesta para cierta zona de factores y sus niveles de interés, evaluando la sensibilidad de estos en el tratamiento. Para la determinación de los niveles se fija un nivel máximo y un nivel mínimo, y el programa Statgraphics versión 5.0 se encarga aleatoriamente de dar el nivel intermedio para cada una de las variables utilizadas: pH, concentración de catalizador (g/L) y tiempo de recirculación.

Una vez que se identifica la región de respuesta óptima, se diseña un nuevo experimento para caracterizar la superficie de respuesta. En general, la superficie se aproxima por medio de una ecuación cuadrática para determinar la curvatura de la superficie.

VARIABLES DE ENTRADA Y DE RESPUESTA

Aunque existe un gran número de parámetros que afectan el proceso fotocatalítico, como se expone en paginas anteriores, se seleccionan únicamente tres variables de entrada que con base en la literatura y en los proyectos desarrollados en años pasados, son las más influyentes sobre la reducción del cromo

hexavalente y la degradación del 4-clorofenol, además con el fin de reducir la cantidad de experimentos, dado el elevado costo que implica la realización de los análisis por el consumo de reactivos, tiempo, análisis de muestras, entre otros.

La concentración inicial de cromo hexavalente y la del 4-clorofenol son constante, con valores de 77.36 mg/L y 76.27 mg/L respectivamente, para todos los experimentos. Esta concentración se verifica aplicando métodos normalizados usados para medir las variables de respuesta.

VARIABLES DE ENTRADA

TABLA 3
Intervalos de las variables de entrada

Factor	Unidades	Intervalo
Concentración de catalizador	(g/L)	0.2-1
pH	-----	1
Tiempo	h	1

Concentración de catalizador. Se fija el intervalo de 0.2 gramos compuestos de la siguiente forma: 20 % de TiO_2 , 40 % de bentonita y 40 % de ceniza volante, por litro de solución, dado que por debajo de 0.2 g/L no se cuenta con área superficial de catalizador suficiente para garantizar una adecuada adsorción de los contaminantes, ni se genera la cantidad requerida de pares electrón-hueco para una velocidad de reacción razonable (Blanco y Malato, 2001) y 1.0 g/L que es la máxima concentración permisible para garantizar una iluminación uniforme de la solución, para el diámetro del foto-reactor disponible en el laboratorio (Malato et al., 2001).

pH. Se trabaja en el intervalo de 1-5. En este rango el catalizador presenta una carga superficial que favorece la adsorción de los dos contaminantes.

(S.G.H.J. and R.F.P.M., 2002, Gil 2003).

Tiempo de recirculación. Se selecciona el intervalo de 1-3 horas de recirculación, puesto que se espera alcanzar el mayor grado de degradación posible de los contaminantes. Aunque, en datos reportados por la literatura se observan resultados en procesos fotocatalíticos incluso en los 30 primeros minutos del proceso, generalmente, a mayor tiempo transcurrido se obtiene una mejor degradación de los contaminantes. También, se debe tener en cuenta que cuando se trabaja durante prolongados períodos de tiempo, a partir de determinado momento se detiene el proceso fotocatalítico debido a la saturación del catalizador (Pandiyan et al., 2002).

VARIABLE DE RESPUESTA

Concentración final de cada contaminante. Se mide con el fin de determinar la eficiencia del proceso fotocatalítico en la degradación de los contaminantes. La concentración del 4-Clorofenol se midió siguiendo el procedimiento 5530 D "Método fotométrico directo" (método colorimétrico de la 4-aminoantipirina), así mismo para el Cromo hexavalente se siguió el procedimiento 3500 CDR "Método Colorimétrico" reportados en el libro de Métodos Normalizados para el análisis de agua potable y residuales. (APHA, AWWA, WPCF, 1992).

RESULTADOS Y ANÁLISIS PARA EL SISTEMA 4-CLOROFENOL Y CROMO VI. DATOS OBTENIDOS EN EL DISEÑO PRELIMINAR

El software utilizado arrojó los resultados del ensayo N° 2 como los mejores para el proceso. Con el fin de tener un punto de comparación, se realizaron dos ensayos adicionales que se describen a continuación:

TABLA 4
Resultados del diseño preliminar para determinar la mejor mezcla del catalizador

Ensayo N°	%TiO ₂	%Bentonita	%Ceniza Volante	Concentración final Cromo hexavalente (mg/L)	Concentración final 4-Clorofenol (mg/L)
1	50	25	25	70,95	66,26
2	20	40	40	59,62	64,51
3	16,7	16,7	66,6	73,29	66,49
4	16,7	66,6	16,7	75,29	71,53
5	33,33	33,33	33,33	72,59	68,4
6	28,6	57,1	14,3	61,23	68,02
7	28,6	14,3	57,1	70,43	74,36
8	11,1	44,44	44,4	66,95	67,26

(Statgraphics 5.0)

TABLA 5
Resultados de ensayos adicionales para determinar la mejor mezcla del catalizador

Ensayo N°	TiO ₂ %	Bentonita %	Ceniza Volante %	Concentración final Cromo hexavalente (mg/L)	Concentración final 4-Clorofenol (mg/L)
9	80	10	10	53	70,542
10	100	0	0	57,13	71,46

De esta manera se comprobó que los resultados del ensayo N° 2 eran los más acertados ya que para los ensayos adicionales se obtuvieron resultados favorables para el cromo hexavalente mas no para el 4 – clorofenol.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA EL SISTEMA 4-CLOROFENOL-CR VI

A continuación se presenta el diseño de experimentos obtenido con ayuda del software Statgraphics 5.0 para un modelo de superficie de respuesta Box-Behnken, cuyos experimentos están definidos por las combinaciones de las variables de entrada mencionadas anteriormente. El diseño de experimentos se realizó por duplicado para luz solar y artificial, estableciendo tanto el número de ensayos a realizar, como la relación de cada uno de los factores (en sus diferentes niveles) para cada ensayo.

Al final de cada 15 experimentos se llevó a cabo la cuantificación de las variables de respuesta para el caso de estudio (concentración final de 4-clorofenol, concentración final de cromo hexavalente) aplicando luz solar y artificial.

TABLA 6
Diseño de experimentos

Ensayo N°	pH	Concentración catalizador (g/L)	Tiempo (h)
1	1	0,6	1
2	1	1	2
3	3	0,6	2
4	3	0,2	1
5	3	0,6	2
6	5	0,2	2
7	5	1	2
8	3	0,2	3
9	3	0,6	2
10	3	1	1
11	1	0,6	3
12	5	0,6	1
13	5	0,6	3
14	3	1	3
15	1	0,2	2

(Statgraphics 5.0)

DATOS OBTENIDOS CON LUZ ARTIFICIAL

Después de realizar los ensayos con sus respectivos duplicados se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA 7
Resultados de las variables de respuesta con luz artificial

Ensayo N°	Concentración Cr +6 (mg/L) (ppm)	Concentración Cromo Total (mg/L)	Concentración 4-Clorofenol (mg/L)	Reducción Cromo hexavalente (%)	Degradación de clorofenol (%)
1	29,63	37,44	49,3	61,70	35,36
2	11,06	39,05	28,06	85,70	63,21
3	47,87	57,97	69,62	38,12	8,72
4	49,56	66,22	57,02	35,94	25,24
5	50,91	60,13	68,94	34,19	9,61
6	51,88	64,02	76,21	32,94	0,08
7	52,64	70,81	68,4	31,95	10,32
8	35,34	58,51	62,29	54,32	18,33
9	53,65	68,27	67,71	30,65	11,22
10	52,97	69,84	56,41	31,53	26,04

Continúa en la siguiente página...

... continuación de la Tabla 7

Ensayo N°	Concentración Cr +6 (mg/L) (ppm)	Concentración Cromo Total (mg/L)	Concentración 4-Clorofenol (mg/L)	Reducción Cromo hexavalente (%)	Degradación de clorofenol (%)
11	9,79	48,85	62,14	87,34	18,53
12	52,29	73,53	64,81	32,41	15,03
13	56,58	60,74	73,98	26,86	3,00
14	52,37	63,57	58,7	32,30	23,04
15	30,91	53,5	61,83	60,04	18,93
16	27,68	37,02	51,46	68,1	41,97
17	13,26	45,12	27,45	82,86	64,01
18	54,29	63,15	69,32	29,82	9,11
19	56,95	64,21	63,89	26,38	16,23
20	57,48	63,84	67,03	25,70	12,11
21	57,66	66,08	73,29	25,47	3,91
22	58,45	75,53	62,21	24,44	18,43
23	42,28	65,06	66,18	45,35	13,23
24	56,05	69,22	71,84	27,55	5,81
25	54,96	63,68	57,32	28,96	24,85
26	12,53	59,78	61,98	83,80	18,74
27	53,57	66,09	65,11	30,75	14,63
28	58,04	65,63	67,87	24,97	11,01
29	54,93	65,43	60,15	28,99	21,14
30	31,44	52,26	61,6	59,36	19,23

Al comparar las concentraciones de cromo total con la inicial (77.36 mg/L), se observa la diferencia existente entre ellas; especialmente a pH = 1. Esto se presenta, probablemente, por la influencia del pH y el catalizador (adsorción) en la solución o por la formación de compuestos intermedios que no son posibles medirlos por el método colorimétrico utilizado. Para el caso del 4-clorofenol se observan porcentajes de degradación considerables a diferentes condiciones de pH, tiempo y concentración de catalizador.

ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DE CROMO HEXAVALENTE

TABLA 8
Análisis de varianza para la concentración final de cromo hexavalente con luz artificial

Fuente de variación	Suma de cuadros	Grados de libertad	Media de cuadrados	Razón F	Valor P
A: pH	4998,84	1	4998,84	186,61	0
B: Concentración mezcla-catalizador	0,119	1	0,119025	0	0,9475
C: Tiempo	119,629	1	119,629	4,47	0,048
AA	1485,76	1	1485,76	55,47	0
AB	158,242	1	158,242	5,91	0,0252
AC	126,008	1	126,008	4,7	0,043
BB	0,571226	1	0,571226	0,02	0,8854
BC	99,8285	1	99,8285	3,73	0,686
CC	74,5295	1	74,5295	2,78	0,1117
Total error	508,952	19	26,7869	2,42	0,1361
Total correlación	7601,49	29			

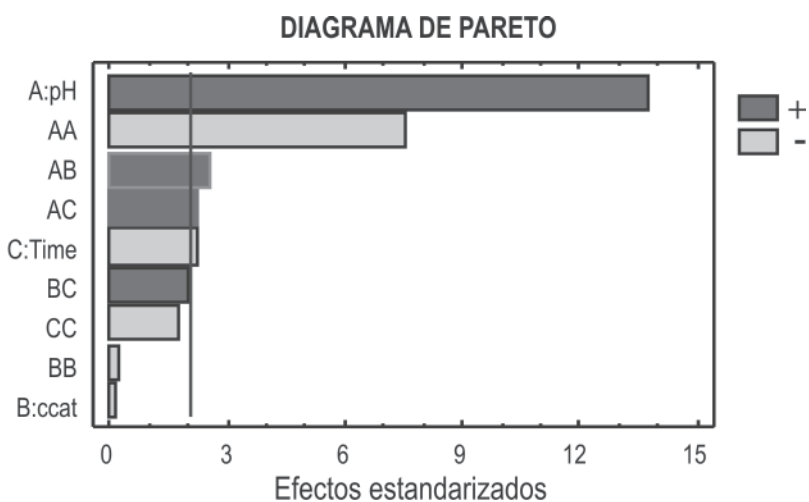
$R^2 = 93.3046$
(Statgraphics 5.0)

La tabla de análisis de varianza (ANOVA) se utiliza para determinar los valores significativos. Se establece un nivel de confianza del 95% (error máximo permisible 5%), por lo tanto se aceptan como significativos aquellos que tengan un error (valor P), menor que 0.05. De la tabla 8 se observa que los factores con mayor relevancia en el diseño son: el pH (A), el tiempo (C), la interacción pH – pH (AA), la interacción pH - concentración mezcla del catalizador (AB) y la interacción pH – tiempo (AC). Se tiene un valor de R^2 del 93.3046 lo que significa que el modelo explica el 93.3046% de las variaciones en la concentración final del cromo hexavalente. El diagrama de pareto es la representación gráfica de esta tabla.

El diagrama de pareto muestra qué factores tienen un efecto significativo sobre la concentración final de

cromo hexavalente. Para determinar que un factor es significativo, el diagrama de barras debe sobrepasar la línea vertical que representa el 95% de la confiabilidad de los resultados del modelo. En el diagrama se observa que la variable con más influencia sobre la concentración final de cromo hexavalente es el pH y que la relación entre estas dos variables es directamente proporcional; es decir, si se disminuye el pH se disminuye la concentración final de cromo hexavalente favoreciendo los resultados obtenidos. De igual manera las interacciones pH – concentración de mezcla de catalizadores y pH – tiempo influyen sobre la concentración final del cromo hexavalente pero de manera menos significativa. Con un efecto inversamente proporcional sobre la variable de respuesta, se tiene el tiempo; cuyo aumento significa una disminución en esta. Las variables de entrada restantes no influyen significativamente sobre la concentración final del cromo hexavalente.

FIGURA 5
Diagrama de pareto para la concentración final de cromo hexavalente con luz artificial



(Statgraphics 5.0)

TABLA 9
Parámetros para una respuesta optimizada de la concentración final de cromo hexavalente con luz artificial

Fuente de variación	Mínimo	Máximo	Óptimo
pH	1	5	1
Catalizador (g/L)	0,2	1	1
Tiempo (h)	1	3	3

(Statgraphics 5.0)

Estos son los parámetros obtenidos por el modelo para alcanzar la mínima concentración final de cromo hexavalente.

ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL 4 - CLOROFENOL

TABLA 10

Análisis de varianza para la concentración final del 4 – clorofenol con luz artificial

Fuente de variación	Suma de cuadros	Grados de libertad	Media de cuadrados	Razón F	Valor P
A: pH	1509.32	1	1509.32	47.53	0
B: Concentración mezcla-catalizador	672.754	1	672.754	21.18	0.0002
C: Tiempo	190.233	1	190.233	5.99	0.0243
AA	212.016	1	213.016	6.71	0.0180
AB	298.779	1	298.779	9.41	0.0063
AC	43.3846	1	43.3846	1.37	0.2569
BB	292.755	1	293.755	9.25	0.0067
BC	0.7442	1	0.7442	0.021.48	0.88
CC	47.066	1	47.066	0.04	0.2384
Total error	603.41	19	31.7584		
Total correlación	3812.26	29			

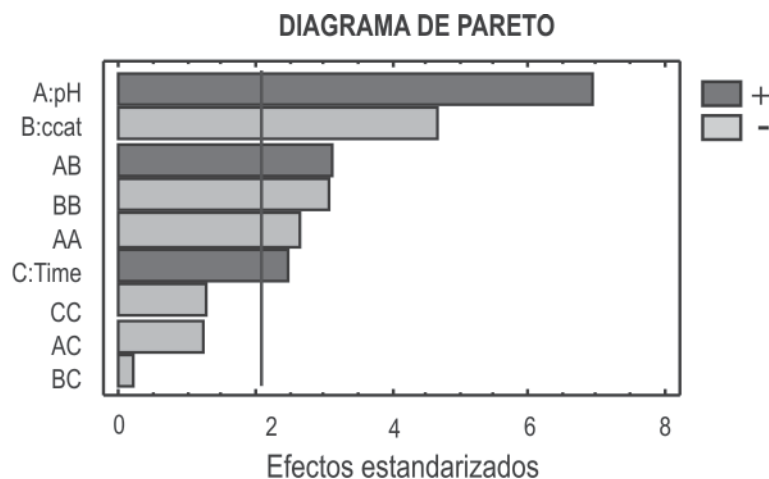
$R^2 = 85.1719$

(Statgraphics 5.0)

Análogo al análisis de varianza para la concentración final del cromo hexavalente, se aceptan como significativos los siguientes factores: el pH, concentración mezcla de catalizadores, tiempo, interacción pH–pH, interacción pH–concentración del catalizador e interacción catalizadores–catalizadores. Se tiene un valor de R^2 del 85.1719 lo que significa que el modelo explica el 85.1719% de las variaciones en la concentración final del cromo hexavalente. El diagrama de pareto es la representación gráfica de esta tabla.

FIGURA 6

Diagrama de pareto para la concentración final del 4 – clorofenol con luz artificial



En el diagrama se observa que el pH influye de manera significativa sobre la concentración final de 4-clorofenol, la relación entre estas dos variables es directamente proporcional, al igual que las interacciones pH-concentración de la mezcla de catalizador y pH-pH pero de manera menos significativa. La concentración de la mezcla de catalizadores (B), interacción B-B e interacción pH-pH influyen considerablemente de manera inversa sobre la variable de respuesta; principalmente la concentración de la mezcla de catalizadores. Los demás factores no son relevantes en el proceso.

Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido, debido a que éste afecta las propiedades superficiales del catalizador y la forma química al compuesto a degradar y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

TABLA 11
Parámetros para una respuesta optimizada de la concentración final del 4-Clorofenol con luz artificial

Fuente de variación	Mínimo	Máximo	Óptimo
pH	1	5	1
catalizador (g/L)	0,2	1	1
Tiempo (h)	1	3	1

(Statgraphics 5.0)

Estos son los parámetros obtenidos por el modelo para alcanzar la mínima concentración final de 4-Clorofenol.

DATOS OBTENIDOS CON LUZ SOLAR

Después de realizar los ensayos con sus respectivos duplicados se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA 12
Resultados de las variables de respuesta con luz solar

Ensayo N°	Concentración Cr +6 (ppm)	Concentración Cromo Total (ppm)	C - 4 Clorofenol (ppm)	Reducción Cromo hexavalente (%)	Degradación de clorofenol (%)
1	32,26	47,46	45,71	40,91	40,07
2	13,16	35,62	21,11	72,71	72,32
3	57,4	68,1	66,34	14,25	13,02
4	57,59	69,3	56,71	26,69	25,65
5	59,24	64,57	70,39	9,01	7,71
6	58,79	70,97	69,62	10,01	8,72
7	54,62	67,63	63,51	17,90	16,73
8	54,93	73,26	51,75	33,10	32,15
9	58	65,17	55,79	27,88	26,85
10	57,51	64,16	70,24	9,20	7,91
11	15,34	39,75	53,05	31,42	30,44
12	61,42	72,95	69,55	10,10	8,81
13	57,4	68,49	72,45	6,35	5,01
14	57,44	74,03	56,71	26,69	25,65
15	45,96	58,51	59,99	22,45	21,35
16	29,9	42,09	44,87	42,00	41,17
17	10,88	32,09	21,65	72,01	71,61
18	52,75	67,73	64,81	16,22	15,03
19	56,16	70,05	58,78	24,02	22,93
20	58,15	64,38	70,24	9,20	7,91
21	58,56	68,99	69,17	10,59	9,31
22	52,3	64,74	62,37	19,38	18,22
23	54,48	74,2	51,52	33,40	32,45
24	57,4	65,39	55,26	28,57	27,55
25	56,28	63,02	70,54	8,82	7,51
26	20,63	40,02	52,66	31,93	30,96
27	60,89	72,34	68,63	11,28	10,02
28	56,8	67,61	74,06	4,27	2,90
29	56,99	75,35	56,87	26,49	25,44
30	46,18	58,99	60,99	21,16	20,03

En esta tabla se observan altos porcentajes de degradación y reducción bajo las diferentes variables de entrada.

ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DE CROMO HEXAVALENTE

TABLA 13

Análisis de varianza para la concentración final de cromo hexavalente con luz solar

Fuente de variación	Suma de cuadros	Grados de libertad	Media de cuadrados	Razón F	Valor P
A: pH	3796.72	1	3796.72	120.80	0
B: Concentración mezcla-catalizador	337.365	1	337.365	10.73	0.0040
C: Tiempo	90.25	1	90.25	2.87	0.1065
AA	1573.34	1	1573.34	50.06	0
AB	415.729	1	415.729	13.23	0.0018
AC	40.8608	1	40.8008	1.30	0.2584
BB	0.000115705	1	0.000115705	0	0.9985
BC	3.10005	1	3.10005	0.1	0.7559
CC	3.93751	1	3.93751	0.13	0.7273
Total error	597.181	19	314306		
Total correlación	5869.96	29			

$R^2 = 91.3074$

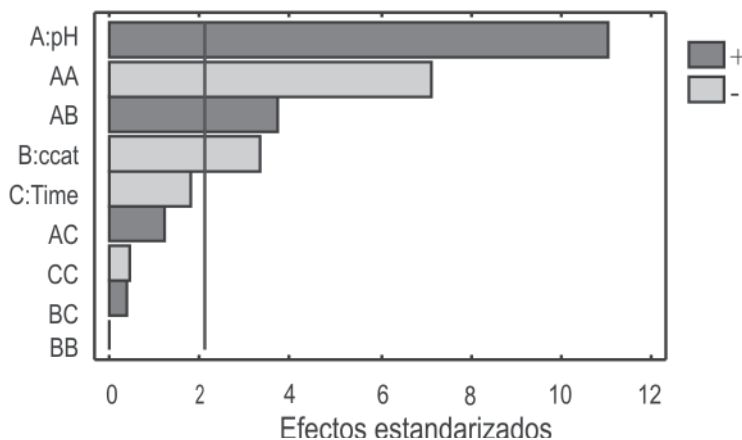
(Statgraphics 5.0)

De la tabla 13 se observa que los factores con mayor relevancia en el diseño son: el pH (A), la concentración mezcla de catalizador (B), la interacción pH – pH (AA) y la interacción pH - concentración mezcla del catalizador (AB). Se tiene un valor de R^2 del 91.3074 lo que significa que el modelo explica el 91.3074% de las variaciones en la concentración final del cromo hexavalente.

FIGURA 7

Diagrama de pareto para la concentración final de cromo hexavalente con luz solar

DIAGRAMA DE PARETO



En el diagrama se observa que las variables con más influencia sobre la concentración final de cromo hexavalente son: el pH (A), la interacción pH – pH (A-A), la interacción pH-concentración de mezcla de catalizadores (A-B) y B, donde A y A-B tienen un comportamiento directamente proporcional respecto a la variable de respuesta; por otro lado, los factores A-A y B tienen un efecto inverso a esta. Los demás factores presentados en la tabla no son relevantes.

Tabla 14
Parámetros para una respuesta optimizada de la concentración final de cromo hexavalente con luz solar

Fuente de variación	Mínimo	Máximo	Óptimo
pH	1	5	1
C de Mezcla de catalizador (g/L)	0,2	1	1
Tiempo (h)	1	3	3

(Statgraphics 5.0)

La tabla 14 muestra los parámetros obtenidos por el modelo para alcanzar la mínima concentración final de cromo hexavalente.

ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL 4 - CLOROFENOL

TABLA 15
Análisis de varianza para la concentración final del 4-clorofenol con luz solar

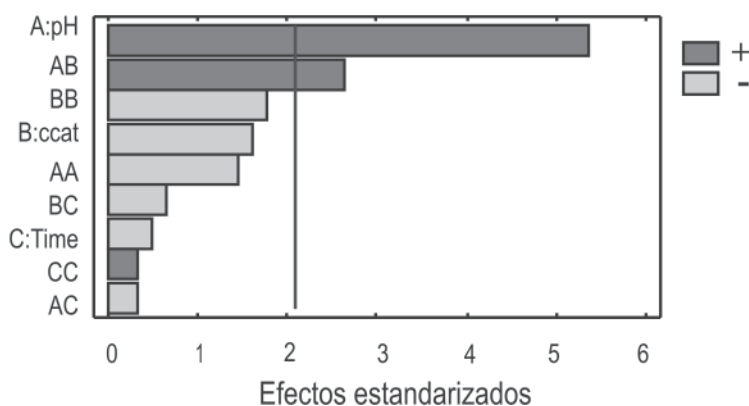
Fuente de variación	Suma de cuadros	Grados de libertad	Media de cuadrados	Razón F	Valor P
A: pH	2240.37	1	2240.37	28.45	0
B: Concentración mezcla-catalizador	192.724	1	192.724	2.45	0.1342
C: Tiempo	15.9201	1	15.9201	0.20	0.5580
AA	158.588	1	158.588	2.02	0.1719
AB	533.175	1	533.175	6.77	0.0175
AC	5.78	1	5.78	0.07	0.7894
BB	233.083	1	233.083	2.96	0.1016
BC	28.0501	1	28.0501	0.36	0.5576
CC	6.70853	1	6.70853	0.09	0.7735
Total error	1495.94	19	78.7337		
Total correlación	4895.94	29			

$R^2 = 76.69$

(Statgraphics 5.0)

Para este caso los factores significativos son los siguientes: el pH (A) y la interacción pH - concentración mezcla de catalizadores (AB). El modelo explica el 76.69% de las variaciones en la concentración final del 4-clorofenol.

FIGURA 8
Diagrama de pareto para la concentración final del 4 – clorofenol con luz solar



En el diagrama se observa que el pH y la interacción pH–concentración de mezcla de catalizador influye de manera significativa y directamente proporcional sobre la concentración final de 4-clorofenol.

TABLA 16
Parámetros para una respuesta optimizada de la concentración final del 4-Clorofenol con luz solar

Fuente de variación	Mínimo	Máximo	Óptimo
pH	1	5	1
C de Mezcla de catalizador (g/L)	0,2	1	1
Tiempo (h)	1	3	3

(Statgraphics 5.0)

Estos son los parámetros obtenidos por el modelo para alcanzar la mínima concentración final de 4-Clorofenol.

ENSAYOS ADICIONALES

PRUEBAS DE VERIFICACIÓN DE ADSORCIÓN

Con el fin de verificar la influencia de las propiedades adsorptivas de los catalizadores en la concentración final de los contaminantes se llevó a cabo el siguiente procedimiento: se preparó una solución con una concentración inicial de 66.14 ppm para el cromo hexavalente y de 73.98 ppm para el 4-clorofenol de la cual se tomaron 5 muestras de 50 ml y se ajustaron en un rango de pH entre 1-5 con NaOH y H₂SO₄. A cada muestra se le adicionó 0.6 gramos de mezcla óptima de catalizador y se llevaron al agitador magnético múltiple durante 1 hora a una velocidad de agitación igual para las 5 muestras. Finalmente se determinó la concentración final de cada una. Ver resultados en la tabla 17.

TABLA 17
Porcentajes de adsorción de los contaminantes

pH	Concentración final Cr ⁺⁶ (mg/L)	% de Adsorción Cr ⁺⁶	Concentración final 4-Clorofenol (mg/L)	% de Adsorción 4-Clorofenol
1	15,98	78,34	50,3	23,95
2	50,27	32.1	60,84	8.0
3	62,88	15.0	64,28	2.8
4	61,11	17,4	65,65	0.74
5	61.4	17,0	73,29	0.21

Adicionalmente se realizaron en el reactor dos ensayos durante 1.5 horas, en ausencia de luz y con concentración inicial de 77.36 mg/L para el cromo hexavalente y de 76.27 mg/L para el 4-clorofenol en 10 litros de agua destilada. Los resultados se muestran en la tabla 18.

TABLA 18
Prueba de adsorción en el reactor

pH	Concentración Cr ⁺⁶ (mg/L)	% de Adsorción Cromo Hexavalente	Concentración 4-Clorofenol (mg/L)	% de Adsorción 4-Clorofenol
1	38	50,88	53,12	30,35
2	64	17,27	65,19	14,53

En la tabla 17 se observa que el mayor porcentaje de adsorción se obtiene a pH=1. De igual manera, en la prueba del foto-reactor se obtiene nuevamente un mayor porcentaje a este pH (tabla 18). Para verificar el efecto de la luz se realizó una prueba de fotólisis que se describe a continuación.

FOTÓLISIS

Esta prueba se realizó con el fin de determinar el efecto de la luz artificial sobre la concentración final de los contaminantes. Para esto se preparó una solución de 10 litros con una concentración de 77.36 mg/L para el cromo hexavalente y de 76.27 mg/L para el 4-clorofenol, sin catalizador durante 1.5 horas. Ver tabla 19.

TABLA 19
Resultados del ensayo de fotólisis

pH	Concentración Cr ⁺⁶ (mg/L)	% de Reducción Cromo Hexavalente	Concentración 4-Clorofenol (mg/L)	% de Degradación 4-Clorofenol
1	48,99	36,67	67,18	11,92
2	55	28,90	65,65	13,92

Comparando los resultados de la tabla 18 con los de la tabla 19 se puede ver que la fotólisis tiene un efecto significativo en la reducción del cromo hexavalente, especialmente a pH de 1. Para el caso del 4-clorofenol los resultados no fueron tan favorables en esta prueba. En el caso de adsorción (tabla 18) se aprecia que para pH de 1 es más significativo el efecto del catalizador que el de la luz, en mayor proporción para el cromo hexavalente. Por esta razón se realizó la cinética para pH de 1 y pH de 2.

PRUEBA DEL pH

Con el fin analizar la formación de precipitados y/o complejos, basándose en la variación de la concentración final por efecto del pH, se realizó la siguiente prueba: se preparó una solución ($pH_{Natural} = 4.64$) con concentración inicial de 66.14 mg/L para el 4-clorofenol y 73.98 mg/L para el cromo hexavalente de la cual se tomaron 5 muestras de 50ml y se ajustaron en un intervalo de pH entre 1-5 con NaOH y H₂SO₄. Luego se llevaron al agitador magnético múltiple durante 30 minutos a una velocidad de agitación igual para las 5 muestras. Finalmente se determinó la concentración final de cada una. Ver resultados en la tabla 20.

TABLA 20
Variación de la concentración por efecto del pH

pH	Concentración final de Cr ⁺⁶ (mg/L)	Variación del Cr ⁺⁶ %	Concentración final 4-Clorofenol (mg/L)	Variación del 4-Clorofenol %
1	48,74	26,308	68,4	7,54
2	63,59	3,855	70,77	4,34
3	64,04	3,175	71,15	3,83
4	65,21	1,406	71,45	3,42
5	65,81	0,499	71,61	3,20

La variación de las concentraciones en las muestras con pH entre 2 y 5 no es muy relevante, pero para la muestra con pH de 1 se observa el mayor porcentaje de variación el cual puede deberse a la formación de complejos por la adición de una mayor cantidad de H₂SO₄.

CINÉTICA

Orden de la reacción con luz artificial

Condiciones de operación

Con las condiciones óptimas que obtenidas con el programa statgraphics 5.0, se realizó el estudio cinético.

Cromo hexavalente

Tiempo = 3 horas, pH =1, Concentración de mezcla de catalizadores = 1gr / Lt

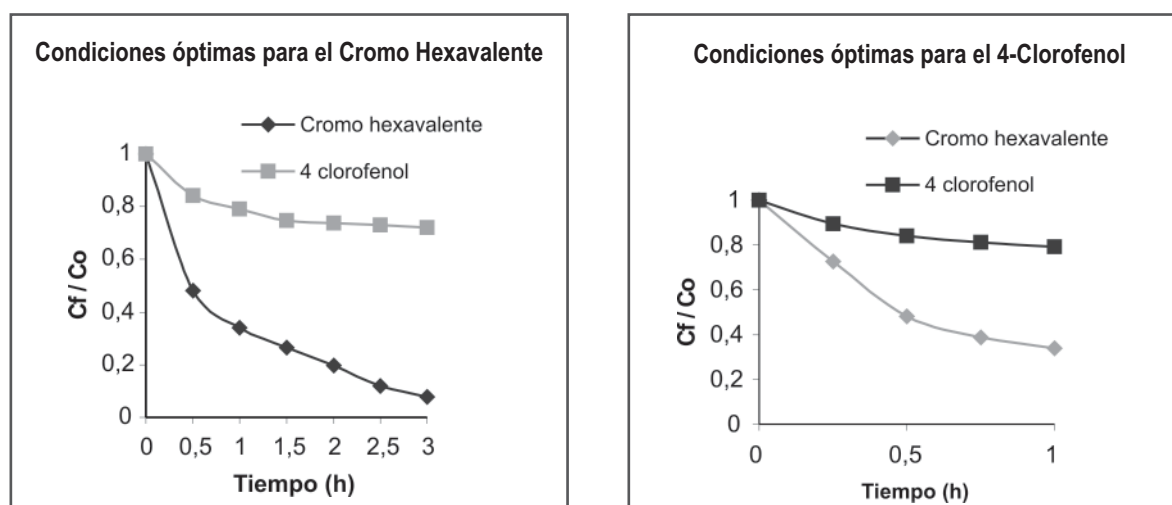
4 – Clorofenol

Tiempo = 1 hora, pH = 1, Concentración de mezcla de catalizadores = 1 g / Lt

TABLA 21
Cinética del Cr⁺⁶ y 4-clorofenol con luz artificial a pH = 1

Tiempo (h)	Cf Cr ⁺⁶ (mg/L)	Cromo Total (mg/L)	Reducción de Cr ⁺⁶ %	Cf 4-Clorofenol (mg/L)	Degradación del 4-clorofenol %
0	77,51	76,51	--	76,27	--
0,25	56,29	57,32	27,39	66,8	12,42
0,5	37,2	39,46	52,00	59,4	22,12
0,75	29,98	35,74	61,32	56,25	26,25
1	26,32	29,12	66,00	51,4	32,61
1,5	20,57	25,98	73,46	46,22	39,40
2	15,3	19,7	80,26	36,98	51,51
2,5	9,28	15,81	88,03	36,66	51,93
3	6,01	11,65	92,25	30,15	60,47

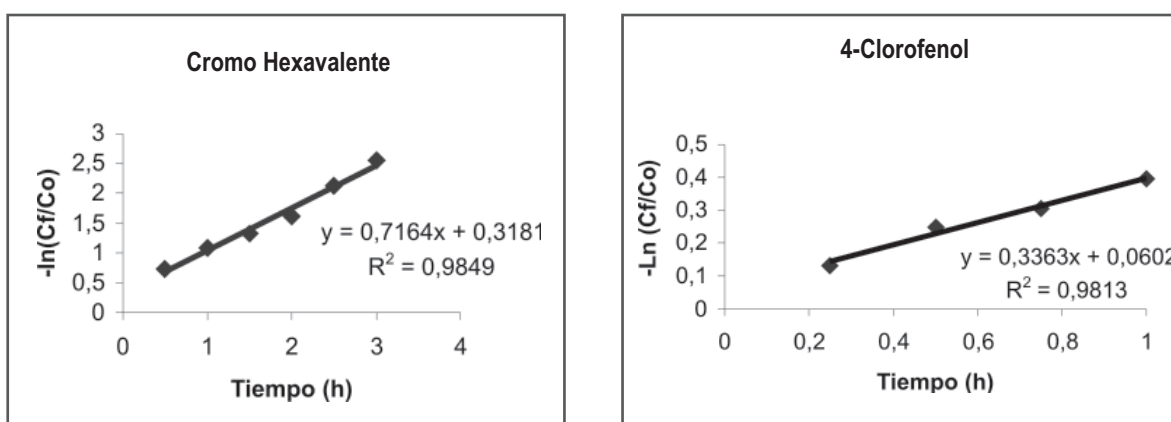
FIGURA 9
Cinética del Cr⁺⁶ y 4-clorofenol con luz artificial a pH = 1



Comparando el comportamiento de la concentración de los contaminantes respecto al tiempo (figura 9), se puede observar que para el 4-clorofenol se obtienen resultados muy similares, en cambio para el cromo hexavalente los resultados más favorables se obtienen bajo sus condiciones óptimas, siendo esta la mejor elección para ambos contaminantes.

Los resultados obtenidos en los experimentos de cinética fueron evaluados para determinar a qué orden de reacción obedece el proceso. A continuación se verifica el orden de la reacción:

FIGURA 10
Evaluación de la cinética de primer orden para cromo hexavalente y 4-clorofenol con luz artificial a pH = 1



Estos resultados verifican que los datos obtenidos se ajustan a un modelo de orden 1.

VELOCIDAD DE REACCIÓN

Las velocidades de reacción calculadas a partir del modelo cinético de primer orden son:

Velocidad de reducción de cromo hexavalente pH=1

$$-rA = \frac{-dC_{\text{cromo hexavalente}}}{dt} = 0.7164 * C_{\text{cromo hexavalente}}$$

en donde:

$-rA$ = velocidad de reducción del cromo hexavalente ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

$C_{\text{cromo hexavalente}}$ = concentración del cromo hexavalente (mg / L)

Velocidad de degradación del 4-clorofenol pH=1

$$-rA = \frac{-dC_{\text{4-clorofenol}}}{dt} = 0.3363 * C_{\text{4-clorofenol}}$$

en donde:

$-rA$ = velocidad de degradación del 4-clorofenol ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

$C_{\text{4-clorofenol}}$ = concentración del 4-clorofenol (mg/L)

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Cromo hexavalente

Tiempo = 3 horas, pH = 2, Concentración de mezcla de catalizadores = 1gr / Lt

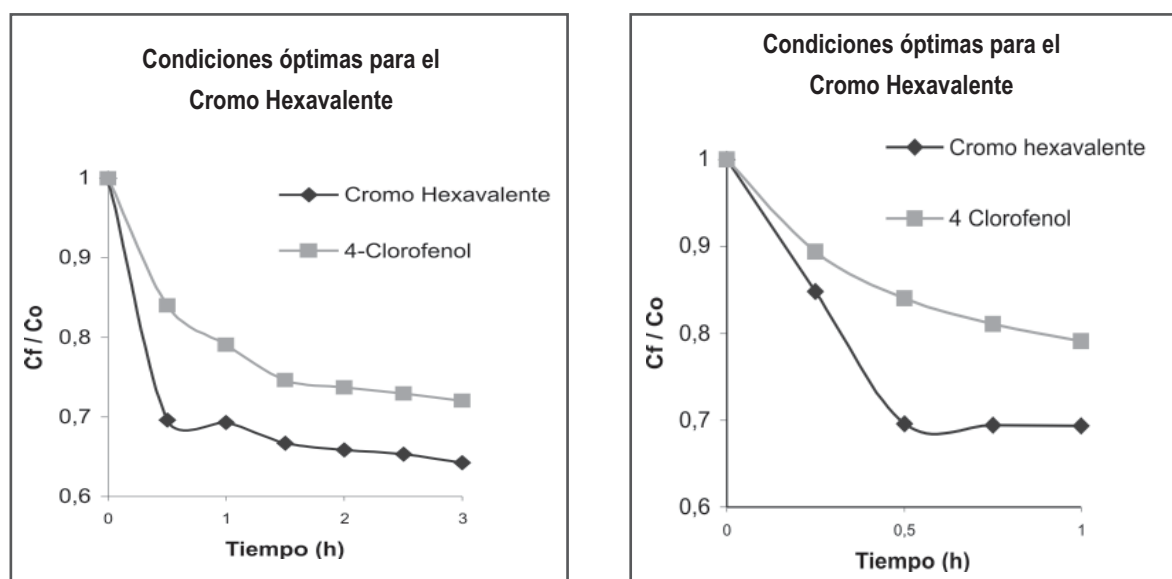
4 - Clorofenol

Tiempo = 1 hora, pH = 2, Concentración de mezcla de catalizadores = 1 g / Lt

TABLA 22
Cinética del Cr⁺⁶ y 4-clorofenol con luz artificial a pH = 2

Tiempo (h)	Cf Cr ⁺⁶ (mg/L)	Cromo Total (ppm)	Reducción de Cr ⁺⁶ %	Cf 4-Clorofenol (mg/L)	Degradación del 4-clorofenol %
0	77,36	77,62	--	76,27	--
0,25	65,6	70,58	15,20	68,17	10,62
0,5	53,83	63,48	30,42	64,12	15,93
0,75	53,74	61,3	30,53	61,83	18,93
1	53,65	60,87	30,65	60,3	20,94
1,5	51,62	60,13	33,27	56,94	25,34
2	50,98	59,36	34,10	56,25	26,25
2,5	50,57	59,61	34,63	55,64	27,05
3	49,74	55,4	35,70	54,96	27,94

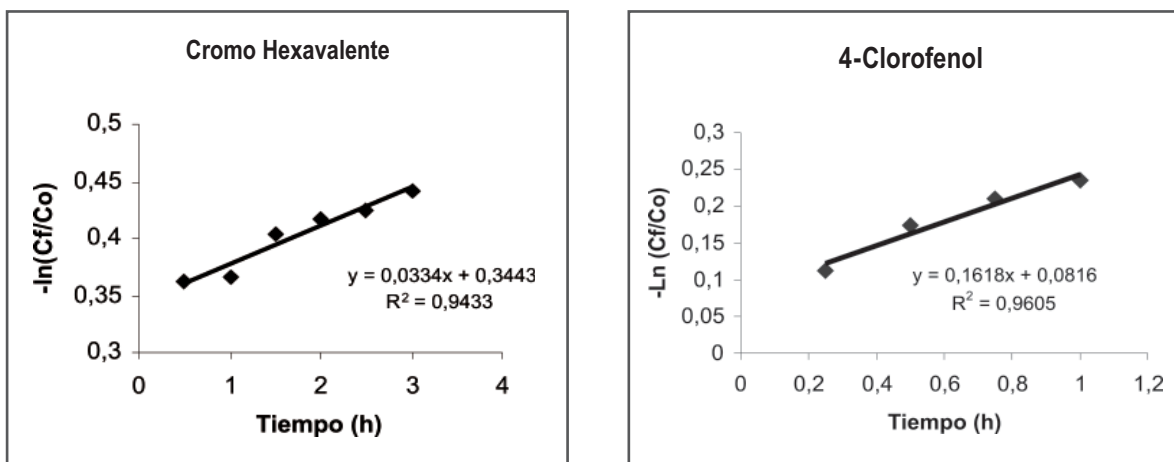
FIGURA 11
Cinética del Cr⁺⁶ y 4-clorofenol con luz artificial a pH = 2



Comparando el comportamiento de la concentración de los contaminantes respecto al tiempo (figura 11), se puede observar que se obtienen mejores resultados bajo las condiciones óptimas para el cromo hexavalente.

Los resultados obtenidos en los experimentos de cinética fueron evaluados para determinar a qué orden de reacción obedece el proceso. A continuación se verifica el orden de la reacción:

FIGURA 12
Evaluación de la cinética de primer orden para cromo hexavalente y 4-clorofenol con luz artificial a pH = 2



Estos resultados verifican que los datos obtenidos se ajustan a un modelo de orden 1.

VELOCIDAD DE REACCIÓN

Las velocidades de reacción calculadas a partir del modelo cinético de primer orden son:

Velocidad de reducción de cromo hexavalente

$$-rA = \frac{-dC_{\text{cr hexavalente}}}{dt} = 0.0334 * C_{\text{cromo hexavalente}}$$

en donde:

$-rA$ = velocidad de reducción del cromo hexavalente ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

$C_{\text{cr hexavalente}}$ = concentración del cromo hexavalente (mg / L)

Velocidad de degradación del 4-clorofenol

$$-rA = \frac{-dC_{\text{4-clorofenol}}}{dt} = 0.1618 * C_{\text{4-clorofenol}}$$

en donde:

$-rA$ = velocidad de reducción del 4-clorofenol ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

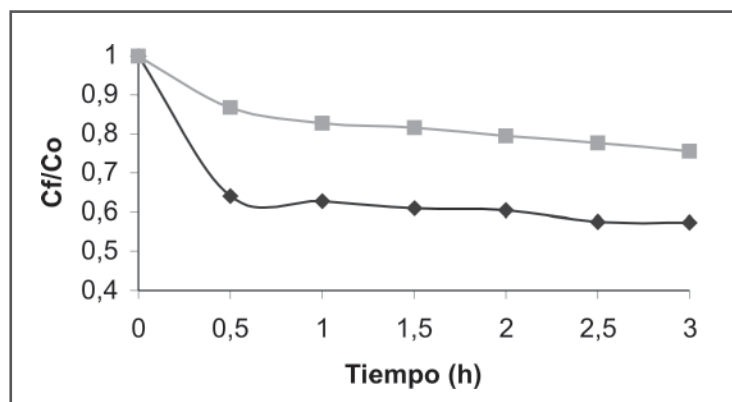
$C_{\text{4-clorofenol}}$ = concentración del 4-clorofenol (mg / L)

Orden de la reacción con luz solar

TABLA 23
Cinética del Cr⁺⁶ y 4-clorofenol con luz solar pH = 2

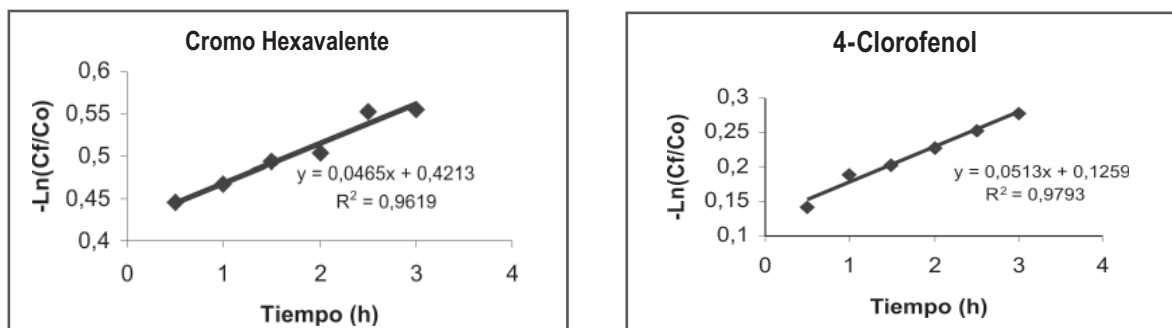
Tiempo (h)	Cf Cr ⁺⁶ (mg/L)	Cromo Total (mg/L)	Reducción de Cr ⁺⁶ %	Cf 4-Clorofenol (mg/L)	Degradación del 4-clorofenol %
0	77,36	77,4	--	76,27	--
0,5	49,56	57,97	35,94	66,18	13,23
1	48,5	54,62	37,31	63,13	17,23
1,5	47,23	52,48	38,95	62,21	18,43
2	46,75	51,11	39,57	60,68	20,44
2,5	44,53	50,18	42,44	59,31	22,24
3	44,42	50,2	42,58	57,7	24,35

FIGURA 13
Cinética del Cr⁺⁶ y 4-clorofenol con luz solar



Las concentraciones de los contaminantes presentan un comportamiento similar respecto al tiempo debido a que las condiciones óptimas para ambos son iguales.

FIGURA 14
Evaluación de la cinética de primer orden para cromo hexavalente y 4-clorofenol con luz solar a pH= 2



Estos resultados verifican que los datos obtenidos se ajustan a un modelo de orden = 1.

VELOCIDAD DE REACCIÓN

Las velocidades de reacción calculadas a partir del modelo cinético de primer orden son:

Velocidad de reducción de cromo hexavalente

$$-r_A = \frac{-dC_{\text{cr hexavalente}}}{dt} = 0.0465 * C_{\text{cromo hexavalente}}$$

en donde:

$-r_A$ = velocidad de reducción del cromo hexavalente ($\text{mg} \cdot \text{Lt}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

$C_{\text{cr hexavalente}}$ = concentración del cromo hexavalente

Velocidad de degradación del 4-clorofenol

$$-r_A = \frac{-dC_{\text{4-clorofenol}}}{dt} = 0.0513 * C_{\text{4-clorofenol}}$$

en donde:

$-r_A$ = velocidad de degradación del 4-clorofenol ($\text{mg} \cdot \text{Lt}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

$C_{\text{4-clorofenol}}$ = concentración del 4-clorofenol

Cinética de Langmuir - Hinshelwood

El modelo más utilizado para describir la cinética del proceso fotocatalítico es el de Langmuir – Hinshelwood. (Cassano, 1999). Al evaluar los datos cinéticos por medio de este modelo se obtuvieron los siguientes resultados:

LUZ ARTIFICIAL pH = 1

FIGURA 15
Cinética linealizada de Langmuir – Hinshelwood para el proceso fotocatalítico del cromo hexavalente con luz artificial y pH = 1

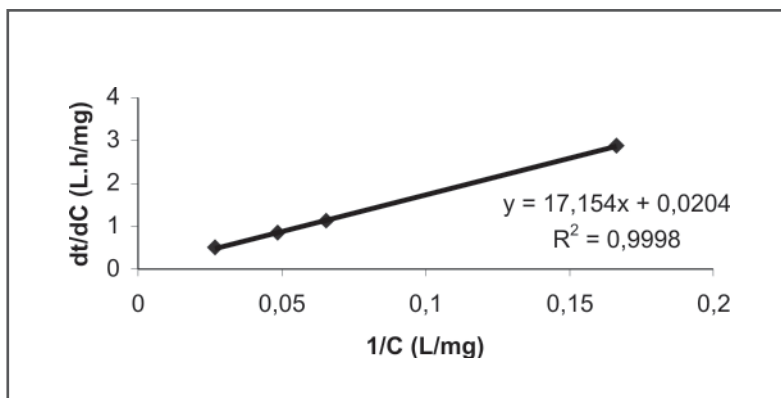
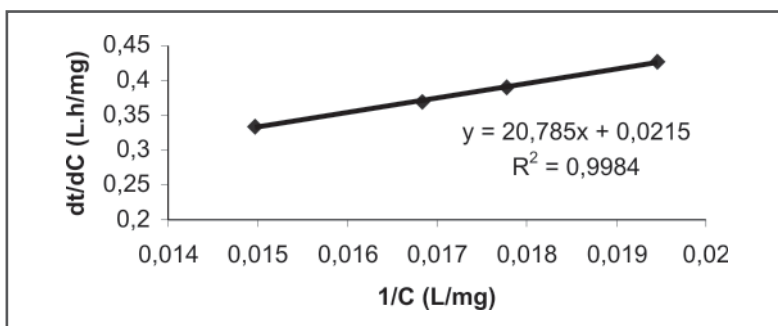


FIGURA 16
Cinética linealizada de Langmuir – Hinshelwood para el proceso fotocatalítico del 4-clorofenol con luz artificial y pH = 1



Los valores de las constantes cinética y de adsorción determinadas a partir de las figuras son:

TABLA 24
Valores de k y K para el proceso fotocatalítico con luz artificial del modelo Langmuir - Hinshelwood a pH=1

Compuesto	k (mg.L ⁻¹ .h ⁻¹)	K (L.mg ⁻¹)
Cromo hexavalente	49.02	0,00189
4-clorofenol	46.51	0,00103

Para ambos contaminantes se observa que la constante cinética (k) es mayor que la constante de adsorción (K), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de los compuestos con luz artificial es la velocidad de adsorción de los contaminantes sobre la superficie del catalizador en vez de la velocidad de conversión de los mismos, además la velocidad cinética del cromo hexavalente es mayor que la del 4-clorofenol lo cual es coherente con los resultados experimentales.

LUZ ARTIFICIAL pH = 2

FIGURA 17
Cinética linealizada de Langmuir – Hinshelwood para el proceso fotocatalítico del cromo hexavalente con luz artificial y pH = 2

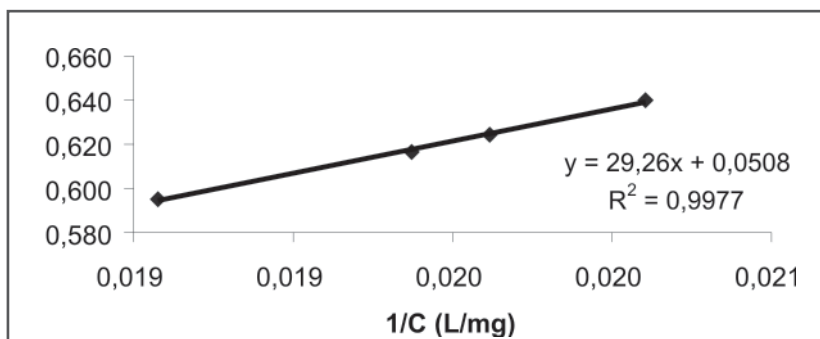
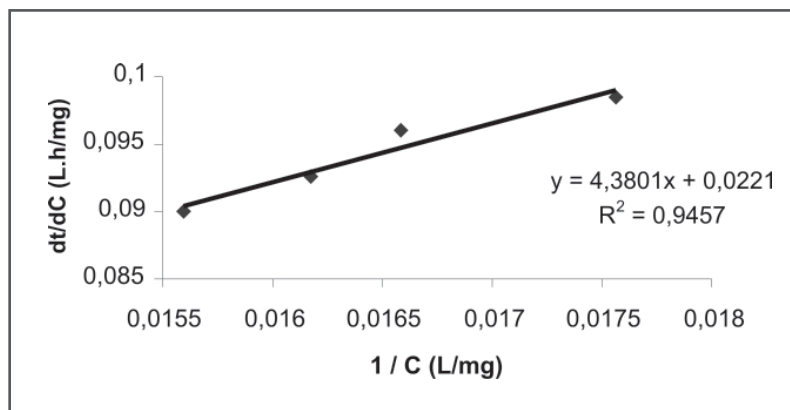


FIGURA 18
Cinética linealizada de Langmuir – Hinshelwood para el proceso fotocatalítico del 4-clorofenol con luz artificial y pH = 2



Los valores de las constantes cinética y de adsorción determinadas a partir de las figuras son:

TABLA 25
Valores de k y K para el proceso fotocatalítico con luz artificial del modelo Langmuir - Hinshelwood a pH=2

Compuesto	k (mg.L ⁻¹ .h ⁻¹)	K (L.mg ⁻¹)
Cromo hexavalente	45,25	0,00504
4-clorofenol	19,68	0,00174

Para ambos contaminantes se observa que la constante cinética (**k**) es mayor que la constante de adsorción (**K**), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de los compuestos con luz artificial es la velocidad de adsorción de los contaminantes sobre la superficie del catalizador en vez de la velocidad de conversión de los mismos; además la velocidad cinética del cromo hexavalente es mayor que la del 4-clorofenol lo cual es coherente con los resultados experimentales.

LUZ SOLAR pH = 2

FIGURA 19
Cinética linealizada de Langmuir – Hinshelwood para el proceso fotocatalítico del cromo hexavalente con luz solar y pH = 2

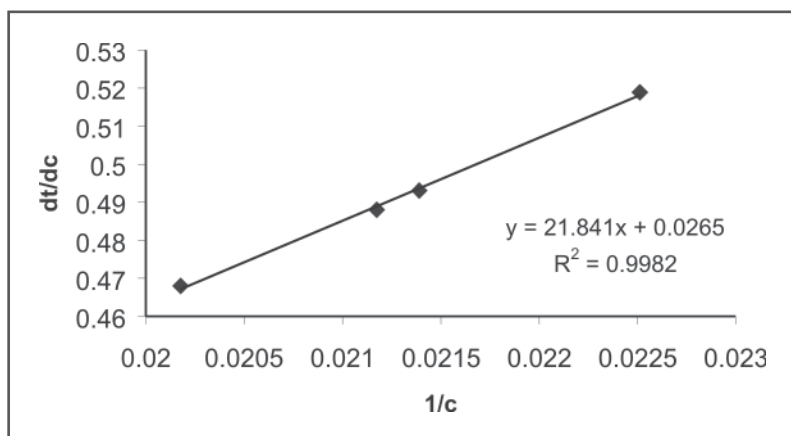
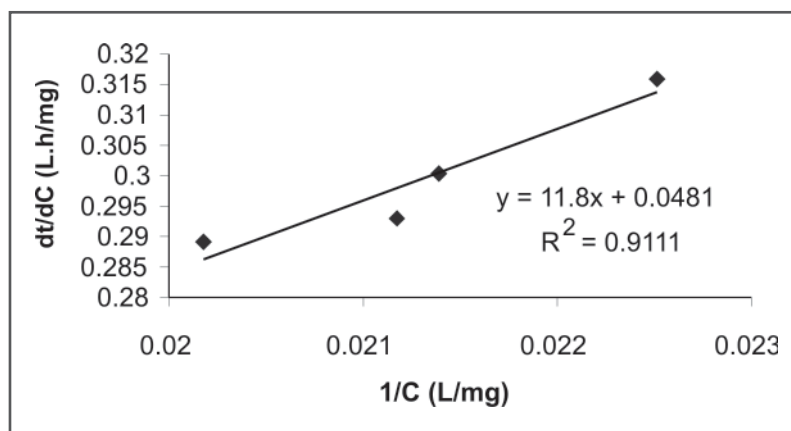


FIGURA 20
Cinética linealizada de Langmuir – Hinshelwood para el proceso fotocatalítico del 4-clorofenol con luz solar y pH = 2



Los valores de las constantes cinética y de adsorción determinadas a partir de las figuras son:

Tabla 26
Valores de k y K para el proceso fotocatalítico con luz solar del modelo Langmuir - Hinshelwood a pH=2

Compuesto	k (mg.L ⁻¹ .h ⁻¹)	K (L.mg ⁻¹)
Cromo hexavalente	37,73	0,00121
4-clorofenol	20,79	0,00408

De igual manera que en el caso con luz artificial, se observa que la constante cinética (k), para ambos contaminantes, es mayor que la constante de adsorción (K), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de los compuestos con luz solar es la velocidad de adsorción de los contaminantes sobre la superficie del catalizador en vez de la velocidad de conversión de los mismos; además la velocidad cinética del cromo hexavalente es mayor que la del 4-clorofenol lo cual es coherente con los resultados experimentales.

SISTEMA BENCENO-TOLUENO

VARIABLES DE ENTRADA Y DE RESPUESTA

Variables de entrada

- **CATALIZADOR.** La concentración de TiO₂, se trabajo en tres niveles, 0, 0.5 y 1 g/L. Se eligieron estos niveles para evaluar la capacidad de degradación del proceso tanto mediante fotólisis (sin catalizador), como mediante fotocatalisis (con catalizador). Estas concentraciones han sido aceptadas ampliamente como estándares en la degradación de este tipo de compuestos.
- **pH.** El pH se trabajó en tres niveles, 4, 6 y 8. Estos valores de pH, garantizan un rango amplio de análisis para la evaluación de su efecto sobre la degradación, pero cuidando de no llegar a valores extremos que afecten la actividad del catalizador y de los compuestos orgánicos.
- **TIEMPO DE RECIRCULACIÓN.** El tiempo de recirculación se trabajo en tres niveles, 1, 2 y 3 horas. Estos valores, garantizan un tiempo prudente para le evaluación de la cinética de la degradación.

TABLA 27
Variables de entrada para el diseño de experimentos

Factor	Unidades	Nivel		
		-1	0	1
pH	-----	4	6	8
Concentración de TiO ₂	g/L.	0	0.5	1.0
Tiempo de recirculación	h.	1	2	3

VARIABLES DE RESPUESTA

Para la medición final de los contaminantes, se analizó independientemente la concentración de benceno y de tolueno al final de cada experimento. Para el análisis cinético también se evaluó el Carbono Orgánico Total, COT.

TABLA 28
Variables de respuesta para el diseño de experimentos

Variable de respuesta	Unidades
Concentración final de benceno	mg. / L
Concentración final de tolueno	mg. / L
COT	mg. / L

AIREACIÓN. El flujo de aire en el tanque de alimentación se mantuvo constante a una velocidad de 237,6 mL/min.

RESULTADOS Y ANÁLISIS PARA EL SISTEMA BENCENO-TOLUENO

DATOS OBTENIDOS EN EL DISEÑO PRELIMINAR

La concentración inicial de compuestos a degradar fue fijada en 1000 mg/L de benceno y 300 mg/L de tolueno, para un total de 1300 mg/L de carga orgánica.

Estos valores se obtuvieron teniendo en cuenta los niveles máximos de solubilidad en agua de estos compuestos, lo cual simula las concentraciones máximas que se pueden llegar a encontrar en fuentes contaminadas.

VOLATILIDAD. Esta prueba se hizo previamente para determinar la influencia de volatilidad de los contaminantes en los ensayos diseñados. Para esto se prepararon 2 soluciones estándar de 1300 mg/L de benceno-tolueno. La primera muestra fue analizada mediante CG inmediatamente después de preparada.

La segunda muestra fue sometida a una simulación del proceso realizado en el reactor, para lo cual se mantuvo en agitación a 40°C por espacio de 4 horas, se centrifugó a 4000 rpm durante 10 minutos y luego fue analizada por cromatografía gaseosa, CG.

Una comparación posterior de estos dos análisis evidenció que la volatilidad no es un parámetro relevante en el proceso debido a la baja concentración de los contaminantes.

REPRODUCIBILIDAD. La reproducibilidad fue determinada con los estándares, inyectados por duplicado, en el mismo día.

TABLA 29
Resultados del diseño preliminar para determinar
la mejor mezcla del catalizador

Ensayo	TiO ₂ %	Bentonita %	Ceniza Volante %	Concentración final de benceno (mg/L)	Concentración final de tolueno (mg/L)
1	50	25	25	412	26,84
2	20	40	40	112,96	12,71
3	16,7	16,7	66,6	54	11,57
4	16,7	66,6	16,7	351,29	77,23
5	33,33	33,33	33,33	328,11	50,09
6	28,6	57,1	14,3	54,76	17,82
7	28,6	14,3	57,1	17,57	9,78
8	11,1	44,44	44,4	35,35	6,24

(Statgraphics 5.0)

Con el fin de tener un punto de comparación, se realizaron dos ensayos adicionales que se describen a continuación:

TABLA 30
Resultados de ensayos adicionales para determinar
la mejor mezcla del catalizador

Ensayo	TiO ₂ %	Bentonita %	Ceniza Volante %	Concentración final benceno (mg/L)	Concentración final de tolueno (mg/L)
9	80	10	10	16,94	0,0
10	100	0	0	35,6	0,0

Los resultados muestran que el ensayo 9 registra los mayores valores de degradación para ambos contaminantes.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA EL SISTEMA BENCENO-TOLUENO

A continuación se presenta el diseño de experimentos obtenido con ayuda del software Statgraphics 5.0 para un modelo de superficie de respuesta Box-Behnken, cuyos experimentos están definidos por las combinaciones de las variables de entrada mencionadas anteriormente. El diseño de experimentos se realizó por duplicado para luz artificial, estableciendo tanto el número de ensayos a realizar, como la relación de cada uno de los factores (en sus diferentes niveles) para cada ensayo, además se registran los valores y los porcentajes de degradación obtenidos para cada uno de los componentes.

TABLA 31
Diseño de experimentos

Ensayo	Conc. Catal (g/L)	pH	Tiempo (h)	Conc. Benceno	Conc. Tolueno	(%) Degradac. de Benceno	(%) Degradac. de Tolueno
1	0.5	6	2	63.3	0	93,67	100
2	0.5	4	1	460.39	115.72	53,96	61,43
3	0	6	3	204.27	0	79,57	100
4	0.5	6	2	58.15	0	94,19	100
5	1	8	2	77.42	0	92,26	100
6	0.5	8	1	247.92	0	75,21	100
7	0	4	2	394.3	0	60,57	100
8	0	8	2	136	0	86,4	100
9	0.5	8	3	0	0	100	100
10	1	6	1	335.8	36.42	66,42	87,86
11	1	6	3	254.1	19.4	74,59	93,53
12	0	6	1	440.15	112.45	55,99	62,52
13	0.5	6	2	53.15	0	94,69	100
14	1	4	2	315.41	88.71	68,46	70,43
15	0.5	4	3	123.51	0	87,67	100
16	0.5	6	2	65.4	0	93,46	100
17	0.5	4	1	455.6	116.8	54,44	61,33
18	0	6	3	199.5	0	80,1	100
19	0.5	6	2	60.3	0	93,97	100
20	1	8	2	75.8	0	92,42	100
21	0.5	8	1	244.7	0	75,53	100
22	0	4	2	400.4	0	59,96	100
23	0	8	2	140.3	0	85,97	100
24	0.5	8	3	0	0	100	100
25	1	6	1	340.7	33.7	65,93	88,77
26	1	6	3	260.4	23.2	73,96	92,27
27	0	6	1	441.4	115.6	55,86	61,47
28	0.5	6	2	58.4	0	94,16	100
29	1	4	2	312.6	90.15	68,74	69,95
30	0.5	4	3	125.4	0	87,46	100

ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DE BENCENO

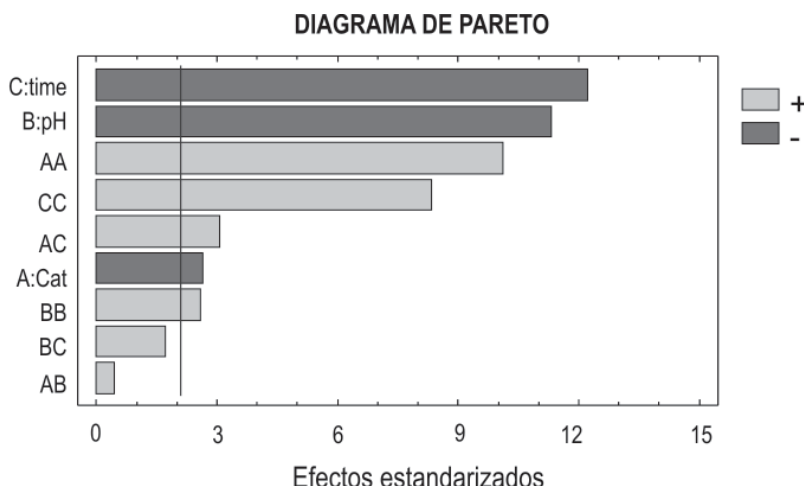
TABLA 32
Análisis de varianza para la concentración final de Benceno

Fuente de variación	Suma de cuadros	Grados de libertad	Media de cuadrados	Razón F	Valor P
A: Concentración mezcla-catalizador	9220,32	1	9220,32	6,76	0,0176
B: pH	173362	1	173362	127,12	0,0
C: Tiempo	202383	1	202383	148,48	0,0
AA	138698	1	138698	101,76	0,0
AB	237,729	1	237,729	0,17	0,6809
AC	12464,6	1	12464,6	9,14	0,007
BB	8890,57	1	8890,57	6,52	0,0194
BC	3804,54	1	3804,54	2,79	0,1112
CC	93809,1	1	93809,1	68,82	0,0
Total error	25897,5	19	25897,5		
Total correlación	6457390	28	6457390		

$R^2 = 95,99$
(Statgraphics 5.0)

De la tabla 32 se observa que todos los factores son importantes en el diseño, la concentración del catalizador(A), el pH(B) y el tiempo(C), y sus respectivas interacciones, exceptuando las interacciones concentración catalizador-pH(AB) y pH-tiempo(BC). Se tiene un valor de R^2 del 95,99 lo que significa que el modelo explica el 95,99% de las variaciones en la concentración final de benceno.

FIGURA 21
Diagrama de pareto para la concentración final de benceno



El diagrama de Pareto nos suministra la misma información que la tabla ANOVA, ahí se observa la importancia de cada uno de los factores e interacciones sobre la concentración final de benceno. Las barras horizontales en el diagrama representan cada uno de sus factores e interacciones, las barras que sobrepasan la línea vertical, indican la relevancia de los factores, se observa que los únicos que no son significativos son las interacciones pH-tiempo (BC) y concentración catalizador-pH (AB) y los más significativos son el tiempo (C), pH (B) y la interacción concentración catalizador-concentración catalizador (AA). Con un efecto inversamente proporcional sobre la variable de respuesta, se tiene el tiempo, pH y la concentración de catalizador; cuyo aumento significa una disminución en esta.

TABLA 33
Parámetros para una respuesta optimizada de la concentración final de benceno

Fuente de variación	Mínimo	Máximo	Óptimo
Concent. Catalizador (g/L)	0	1	0,4815
pH	4	8	7,9571
Tiempo (h)	1	3	2,9

La tabla 33 muestra los parámetros obtenidos por el modelo para alcanzar la mínima concentración final de benceno.

ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DE TOLUENO

TABLA 34
Análisis de varianza para la concentración final de tolueno

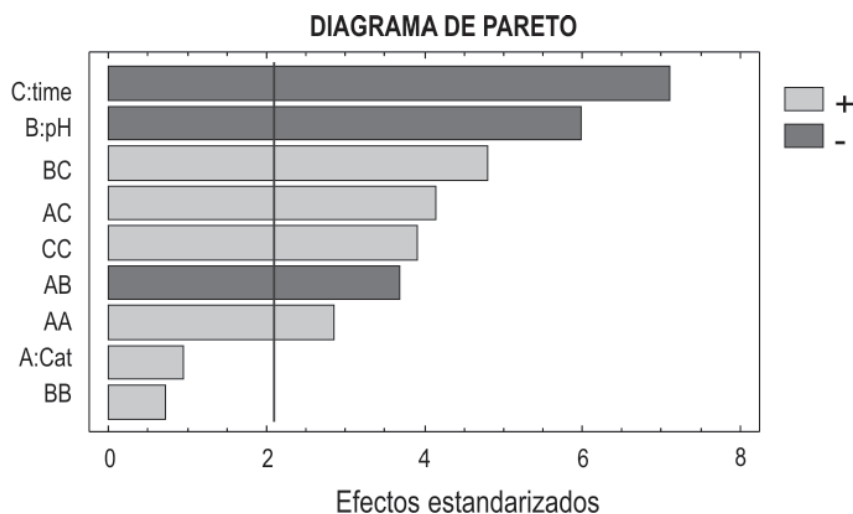
Fuente de variación	Suma de cuadros	Grados de libertad	Media de cuadrados	Razón F	Valor P
A: Concentración mezcla-catalizador	252,254	1	252,254	0,85	0,3681
B: pH	10577,1	1	10577,1	35,64	0,0
C: Tiempo	14889,5	1	14889,5	50,17	0,0
AA	2377,85	1	2377,85	8,01	0,0107
AB	3998,86	1	3998,86	13,48	0,0016
AC	5026,54	1	5026,54	16,94	0,0006
BB	143,82	1	143,82	0,48	0,4948
BC	6758,19	1	6758,19	22,77	0,0001
CC	4487,74	1	4487,74	15,12	0,001
Total error	25897,5	19	25897,5		
Total correlación	5638,39	28			

$R^2 = 89,47$

(Statgraphics 5.0)

De la tabla 34 se observa que los factores más importantes en el diseño son: el pH (B) y el tiempo (C) y sus respectivas interacciones, exceptuando la interacción pH-pH (BB). Se tiene un valor de R^2 del 89,47 lo que significa que el modelo explica el 89,47% de las variaciones en la concentración final de tolueno.

FIGURA 22
Diagrama de Pareto para la concentración final de benceno



El diagrama de Pareto nos suministra la misma información que la tabla ANOVA, ahí se observa la importancia de cada uno de los factores e interacciones sobre la concentración final de tolueno. Las barras horizontales en el diagrama representan cada uno de sus factores e interacciones, las barras que sobrepasan la línea vertical, indican la relevancia de los factores, se observa que los únicos que no son significativos son la interacción pH-pH (BB) y concentración catalizador (A) y los más significativos son el tiempo (C), pH (B) y la interacción concentración pH-tiempo (BC). Con un efecto inversamente proporcional sobre la variable de respuesta, se tiene el tiempo, pH y la interacción de catalizador-pH (AB); cuyo aumento significa una disminución en ésta.

TABLA 35
Parámetros para una respuesta optimizada de la concentración final de tolueno

Fuente de variación	Mínimo	Máximo	Óptimo
Concent. catalizador	0	1	0,5
pH	4	8	6
Tiempo	1	3	2

La tabla 35 muestra los parámetros obtenidos por el modelo para alcanzar la mínima concentración final de tolueno.

ENSAYOS ADICIONALES

Fotólisis

Esta prueba se realizó con las condiciones óptimas obtenidas en el proceso de degradación del benceno sin catalizador durante 2 horas, con el fin de determinar el efecto de la luz artificial sobre la concentración final de los contaminantes. Se preparó una solución de 10 litros con una concentración de 1000 mg/L para el benceno y de 300 mg/L para el tolueno.

Fotocatálisis

Igualmente que en fotólisis, la prueba se realizó con las condiciones óptimas del benceno durante 2,5 horas. se preparó una solución de 10 litros con una concentración de 1000 mg/L para el benceno y de 300 mg/L para el tolueno.

Fotocatálisis con Peróxido de Hidrógeno

Se preparó una solución de 10 litros con una concentración de 1000 mg/L para el benceno y de 300 mg/L para el tolueno y se realizaron los ensayos con las condiciones óptimas del benceno durante 2 horas y se le adició 1 ml/l de solución de H_2O_2 al 30%.

Los resultados se pueden ver en las figuras 23 y 24.

FIGURA 23
Proceso de fotodegradación para el benceno. Foc: Fotocatálisis, FocP: Fotocatálisis con H_2O_2 y fotl: Fotólisis.

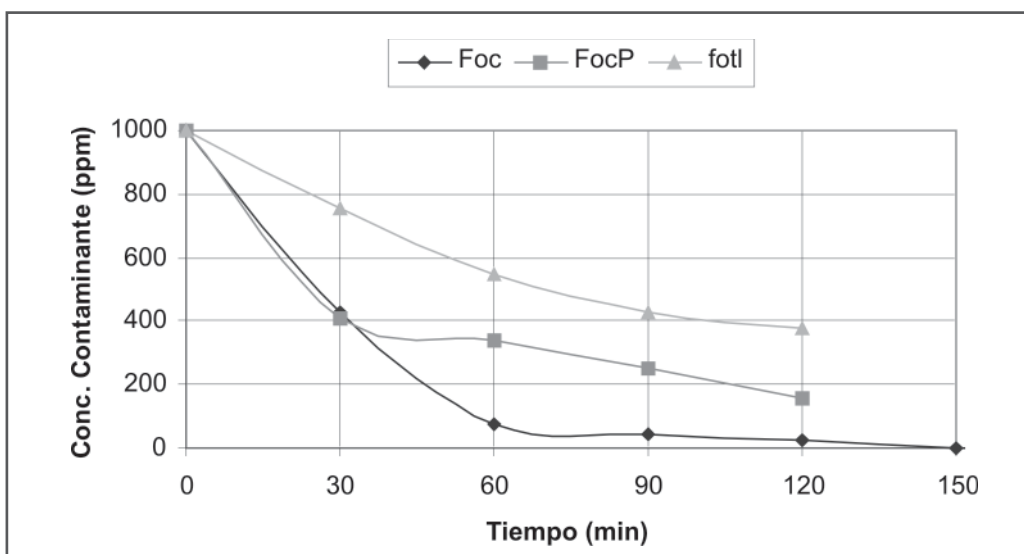
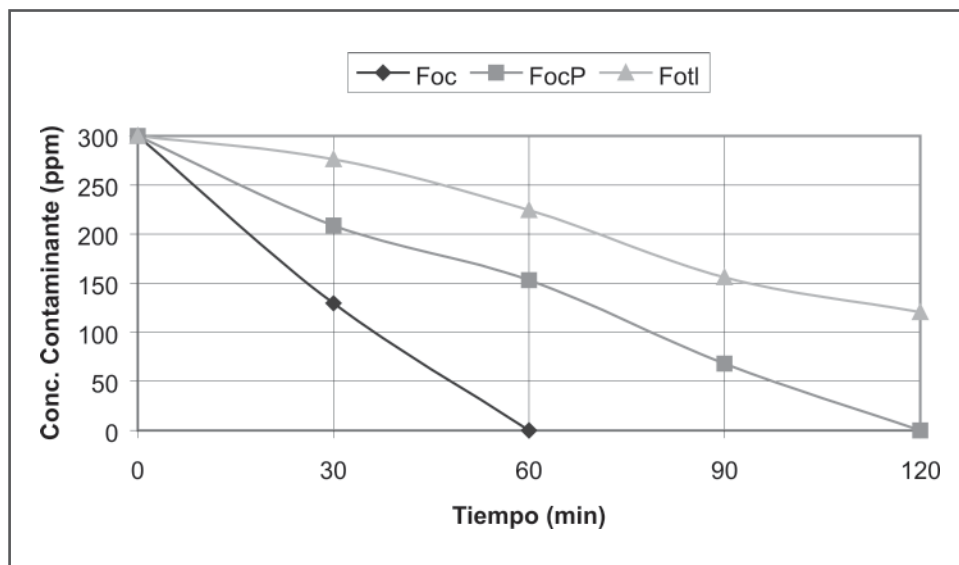


FIGURA 24
Proceso de fotodegradación para el tolueno. Foc: Fotocatálisis, FocP: Fotocatálisis con H₂O₂ y Fotl: Fotólisis.



Comparando los resultados de las figuras 23 y 24 se observa que la fotocatalisis es más efectiva que la fotólisis para ambos contaminantes, es decir, que el efecto del catalizador es fuertemente significativo. Sin embargo, la fotocatalisis con peróxido reporta resultados inferiores a la fotocatalisis, lo que sugiere que el peróxido actuó como un inhibidor de la reacción.

CINÉTICA

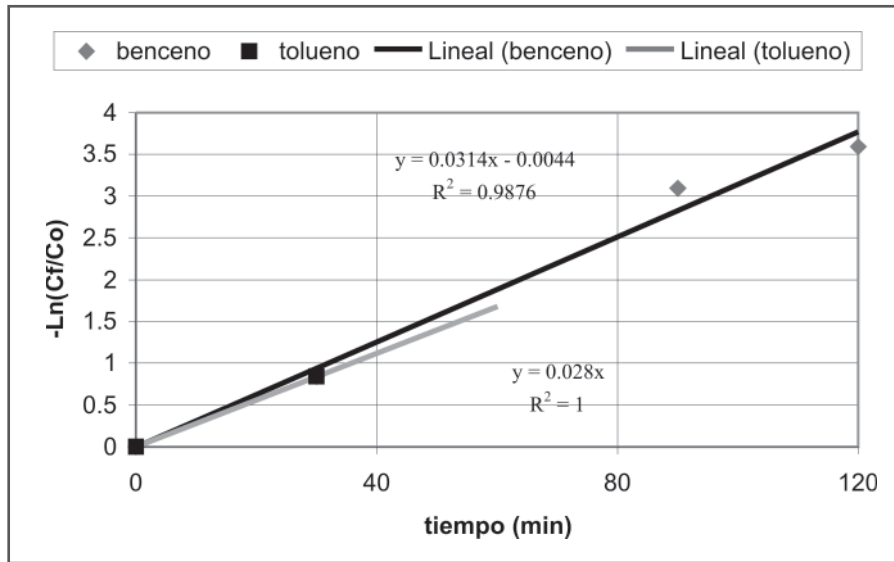
Orden de la reacción

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Para el estudio cinético se trabajó con las condiciones óptimas del benceno. Los resultados obtenidos en los experimentos de cinética fueron evaluados para determinar a qué orden de reacción obedece el proceso. Los resultados se muestran en la figura 25.

A continuación se verifica el orden de la reacción:

FIGURA 25
Evaluación de la cinética de primer orden para el benceno y el tolueno



Estos resultados verifican que los datos obtenidos se ajustan a un modelo de orden = 1.

VELOCIDAD DE REACCIÓN

Las velocidades de reacción calculadas a partir del modelo cinético de primer orden son:

Velocidad de degradación para el benceno

$$-r_A = \frac{-dC_{\text{benceno}}}{dt} = 2.0096 * C_{\text{benceno}}$$

en donde:

$-r_A$ = velocidad de degradación del benceno
($\text{mg} * \text{L}^{-1} * \text{h}^{-1}$)

C_{benceno} = concentración de benceno (mg / L)

Velocidad de degradación para el tolueno

$$-r_A = \frac{-dC_{\text{tolueno}}}{dt} = 1.68 * C_{\text{tolueno}}$$

en donde:

$-r_A$ = velocidad de degradación del tolueno
($\text{mg} * \text{L}^{-1} * \text{h}^{-1}$)

C_{tolueno} = concentración del tolueno (mg/L)

CONCLUSIONES

- Por medio de los procedimientos colorimétricos, 3500 CDR y 5530D, empleados en el montaje de los métodos estándar de medición, se logró determinar la concentración de cromo hexavalente, cromo total y 4-clorofenol; obteniendo resultados coherentes en cada uno de los ensayos y sus respectivas réplicas. Estos métodos son confiables siempre y cuando se sigan detalladamente las instrucciones allí descritas; además se debe tener en cuenta la calidad y pureza (grado reactivo) de los reactivos. De no ser así no se llevaría a cabo la reacción necesaria para el desarrollo del color que permite la medición en el espectrofotómetro.
 - El proceso fotocatalítico para la degradación de 4-clorofenol y reducción de cromo hexavalente se da para condiciones de operación seleccionadas tanto al trabajar con luz artificial y natural.
 - Los porcentajes de reducción de cromo hexavalente obtenidos para cada ensayo y sus duplicados fueron muy similares comprobando así que los procesos se llevaron a cabo adecuadamente, obteniendo porcentajes de reducción del cromo hexavalente hasta del 87.34% y porcentajes de degradación del 4-clorofenol hasta del 64.09% con luz artificial. De igual manera, utilizando luz solar se obtuvieron porcentajes similares entre cada ensayo y sus réplicas y comparado con luz artificial. Los porcentajes alcanzados fueron del 72.71% en el caso del cromo hexavalente y del 72.32% para el caso del 4-clorofenol; siendo este último mayor al obtenido con luz artificial.
 - Las condiciones óptimas de operación obtenidas con la ayuda del programa estadístico statgraphics fueron:
 - **Luz artificial.** Cromo hexavalente: pH = 1, tiempo de residencia = 3h y concentración de catalizador = 1gr/L. Las condiciones óptimas para el 4-clorofenol fueron las mismas excepto el tiempo de residencia que fue = 1 h.
 - **Luz solar.** Las condiciones óptimas fueron iguales para ambos contaminantes: pH = 1, tiempo de residencia = 3h y concentración de catalizador = 1gr/L.
- Después de analizar el comportamiento de la concentración final de los contaminantes a través del tiempo con luz artificial, se determinó que bajo las condiciones óptimas de cromo hexavalente se obtienen buenos resultados tanto a pH= 1 como a pH=2:

Luz	pH	Reducción Cr +6 %	Degradación 4-clorofenol %
Artificial	1	92,23	60,47
	2	35,7	27,94
Solar	2	42,58	24,35

A pH = 1 se obtienen los mayores porcentajes de reducción y degradación debido a que bajo esta condición se favorecen los procesos adsorptivos.

A pH = 2 se favorecen los procesos fotocatalíticos especialmente con luz solar lo cual es una gran ventaja debido a la reducción de los costos de operación.

- El pH es un factor determinante sobre la concentración final de los contaminantes ya que existe una notable variación al modificarlo. Las concentraciones finales se determinaron por medio del método colorimétrico elegido y con adsorción atómica obteniendo resultados similares:

pH	Concentración con el método colorimétrico (ppm)	Concentración por adsorción atómica (ppm)	% Error
1	48,74	55,85	12,7
2	63,59	58,01	8,77
3	64,04	59,57	6,97
4	65,21	58,78	9,86
5	65,81	57,95	11,9

- Cada contaminante en su punto óptimo presenta la máxima velocidad de degradación /reducción al inicio del proceso, probablemente, debido a que aún no se encuentra saturada la superficie del catalizador.
- Bajo las condiciones de operación utilizadas se determinó que los procesos fotocatalíticos obedecen a un comportamiento de primer orden y se ajustan al modelo de Langmuir – Hinshelwood. Las constantes cinéticas obtenidas bajo este modelo indican que el factor controlante para la degradación/reducción de los contaminantes es la velocidad de adsorción de los mismos en vez de su velocidad de conversión. También se puede decir que para ambos contaminantes la constante cinética con luz artificial a pH = 1 ($k_{\text{clorofenol}} = 46.51$, $k_{\text{Cr+6}} = 49.02$ mg/L.h) es mayor comparada con las de pH=2 aplicando luz solar ($k_{\text{clorofenol}} = 20.79$, $k_{\text{Cr+6}} = 37.46$ mg/L.h) y artificial ($k_{\text{clorofenol}} = 19.68$, $k_{\text{Cr+6}} = 45.25$ mg/L.h).
- Comparando los resultados obtenidos en este proyecto con los obtenidos en el proyecto “Fotocatálisis Heterogénea para reducir cromo hexavalente y degradar 4-clorofenol” el cual trabajó bajo las siguientes condiciones: Cromo hexavalente: pH =1, concentración de $\text{TiO}_2 = 0.2\text{gr/L}$, tiempo de residencia = 2.51h; 4-Clorofenol: pH= 5.22, concentración de $\text{TiO}_2 = 0.4\text{gr/L}$, tiempo de residencia = 1.44h; obteniendo porcentajes de reducción y degradación de 97.3% y 94.9% respectivamente; se puede concluir que al trabajar con una mezcla de catalizadores y sin inyección de oxígeno también se obtienen porcentajes favorables de reducción y degradación a pH=1: 92.23% para el cromo hexavalente y 60.47% de 4-clorofenol.
- Por medio de las pruebas experimentales llevadas a cabo se demostró que es posible degradar 4-clorofenol y reducir cromo hexavalente mediante fotocatalisis heterogénea con una mezcla de catalizadores (bentonita, ceniza volante y dióxido de titanio) aplicando luz solar y artificial; lo que permite considerar este método como una alternativa para el tratamiento de efluentes.
- Los resultados al comparar la degradación/reducción de los compuestos mediante las técnicas de fotólisis y fotocatalisis arrojan que esta última ofrece una eficiencia de transformación más alta (92.23% para el cromo hexavalente y 60.47% para el 4-clorofenol a pH=1; y de 35.7% y 27.94%, respectivamente, a pH =2); sin embargo no se debe descartar la fotólisis como un método de degradación ya que con éste se elimina el costo asociado al consumo, separación y disposición final de los catalizadores.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALFANO, Orlando M.; CABRERA, María I. y CASSANO, Alberto E. Photocatalytic reactions involving Hydroxyl radical attack. *En* : Journal of Catalysis. N° 172. 1997. pp. 370-379.
2. APHA, AWWA, WPCF. Métodos normalizados para el análisis de agua potable y residuales. Ediciones Días de Santos S.A. Madrid-España, 1992. pp. 5-56 - 5-62, 3-101 - 3-102.
3. BAHNEMAN, D., Cunningham, J., Fox, M.A., Pelizzetti, Pichat, P., Serpone, N. Photocatalytic treatment of waters. Aquatic and surface photochemistry. G.R. Helz, R. G. Zepp and D.G. Crosby. Boca Raton, Lewis Publishers: 1994, 261-316.
4. BLANCO, Julián *et al.* Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del arte. Madrid. 2000. pp. 51-76.
5. Blanco, Julián. ELIMINACIÓN POR RADIACIÓN SOLAR DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES. CIEMAT. España. 1998.
6. BLOUNT, M. Catherine y FALCONER, John L. Characterization of Adsorbed Species on TiO₂ after Photocatalytic Oxidation of Toluene. *En* : Journal of Catalysis. N° 200. 2001. pp. 21-33.
7. CASSANO, Alberto E. *et al.* Diseño de reactores para fotocátalisis: Conceptos fundamentales. Mexico. 1999. pp. 201-202.
8. CHANG, H. Ted, WU, Nan-Min y ZHU, Faqing. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. *En* : Water research. Vol 34, N°2. 2000. pp. 407-416.
9. D'HENNEZELA, Olga; PICHATA, Pierre y OLLISB, David F. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCl pretreated TiO₂: by-products and mechanisms. *En* : Journal of Photochemistry and Photobiology A. 1997. pp. 197-204.
10. DOMÉNECH, Xavier; JARDIM, Wilson F. y LITTER, Marta I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Buenos Aires 1998. p. 22.
11. GIL PAVAS, Edison. Proyecto de investigación. Fotodegradación de compuestos orgánicos. Medellín septiembre 2001.
12. GIL PAVAS, Edison; Jaramillo, Gabriel; Pabón Jorge. Fotodegradación de fenoles en aguas residuales industriales. Revista de Ingeniería Química Española, N.386, enero de 2002.
13. GIL PAVAS, Edison , Marianela Cabrera L. y Sergio A. Jaramillo. Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente- 4-clorofenol. Revista Universidad EAFIT#131, 2003.
14. GLAZE, W.H. Environmental Science Technology. N° 21. 1987. pp. 224-230.
15. GÓMEZ, L. *et al.* Foto-oxidación de vertidos químicos. *En* : Ingeniería Química. Vol 32, N° 371. Septiembre, 2000.
16. IMPACTOS DEL BENCENO EN LA SALUD DE LAS PERSONAS, Asociación Chilena de Seguridad, [citado en agosto 01 de 2002]. <http://www.parlamentodelmar.cl/noticias/benceno.htm>

17. NAVIO, J.A.; GARCÍA GÓMEZ, M. y PRADERA, M.A. Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of neat toluene and 4-picoline in liquid organic oxygenated dispersions containing pure or iron-doped titania photocatalysts. En : Journal of Molecular Catalysis A. N° 104. 1996. pp. 329-339.
17. PANDIYAN, T et al. Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. En : Journal of photochemistry and photobiology. A: Chemistry. No. 146 (2002); pp. 149-155.
18. RINCÓN, A.G., Nadler, C., Pulgarin, C., Péringier, P. "E. Coli inactivation via TiO₂ of solution containing different natural disinfection". J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2001, 139: 2,3, pp. 233-241.
19. SCHRANK, S.G ; H.J., José and R.F.P.M., Moreira. Simultaneous photocatalytic Cr (VI) reduction and dye oxidation in a TiO₂ slurry reactor. En : Journal of photochemistry and photobiology. A: Chemistry. No. 147 (2002); pp. 71-76.
20. STATGRAPHICS Plus for Windows 4.0 [CD – ROM]. [United States]: Statistical Graphics Corp, 1994 –1999. ID number : 465004111.
21. TORRES, R., Torres, W., Pulgarin, C., Péringier, P. "Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure-reactivity relationships assessment". Chemosphere. 2003, 50: pp. 97-104.
22. YUE, Bin et al. Photocatalytic degradation of aqueous 4-chlorophenol by Silica-immobilized Polyoximetallates. En : Environmental science and technology. No. 36 (2002); pp. 1325-1329.
23. YUE, Po Lock. Oxidation Reactors for water and wastewater treatment. Water Science Technology. Vol 35, N° 4. 1997. pp. 189-196.
24. UNESCO Report. Water for people, water for live- UN world water development report. Paris, UNESCO, 2003.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos al Comité de Investigación de la Universidad EAFIT por el apoyo financiero para la realización de éste trabajo, al personal técnico del laboratorio de Ingeniería de Procesos, especialmente a Edgar Dario Arbeláez, por su colaboración en los análisis cromatográficos.

TÍTULOS PUBLICADOS EN ESTA COLECCIÓN

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 (TiO₂),
BENTONITA Y CENIZA VOLANTE"**

Edison Gil Pavas

Copias disponibles en:

www.eafit.edu.co/investigacion/cuadernosdeinv.htm