

**FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA PARA EL TRATAMIENTO DE DESECHOS  
LÍQUIDOS CON PRESENCIA DE FENOLTALEINA GENERADOS EN LOS  
LABORATORIOS DE ANÁLISIS QUÍMICO DE LA UNIVERSIDAD DEL CAUCA**



**BRENDA ASTRID CASTRO GUERRERO  
VIVIANA ANDREA HUETIO VERGARA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL Y SANITARIA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL  
POPAYÁN  
2007**

**FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA PARA EL TRATAMIENTO DE DESECHOS  
LÍQUIDOS CON PRESENCIA DE FENOLTALEINA GENERADOS EN LOS  
LABORATORIOS DE ANÁLISIS QUÍMICO DE LA UNIVERSIDAD DEL CAUCA**

**Trabajo de Grado presentado como requisito parcial  
para optar al Título en Ingeniería Ambiental**

**BRENDA ASTRID CASTRO GUERRERO  
VIVIANA ANDREA HUETIO VERGARA**

**Director de Trabajo de Grado  
Qco. ADRIANA CONSUELO MERA BENAVIDES  
Especialista en Ingeniería Sanitaria y Ambiental**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL Y SANITARIA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL  
POPAYÁN  
2007**

## RESUMEN

Este trabajo presenta la aplicación de la técnica de fotocátalisis heterogénea para el tratamiento de los desechos líquidos con presencia de fenolftaleína generados en los laboratorios de análisis químico de la Universidad del Cauca, la investigación se centra en el seguimiento de la degradación del contaminante, utilizando el método colorimétrico.

El sistema fotocatalítico utilizado consta de tres partes: un fotorreactor con una lámpara de luz ultravioleta (longitud de onda 254 nm), una zona de homogenización (donde se produce la agitación continua) y una bomba para la recirculación de la muestra. Se optimizaron tres parámetros específicos: concentración de catalizador ( $\text{TiO}_2$  Degussa P<sub>25</sub>), concentración de agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y tiempo de exposición UV.

El seguimiento de la eficiencia del proceso fotocatalítico, se determinó a través de dos parámetros: degradación de color y mineralización, esta última aplicando la técnica de DQO con el método de colorimétrico de dicromato a reflujo cerrado.

En la estandarización del proceso se encontró que el tratamiento más óptimo se presenta con las condiciones de 500 ppm de  $\text{TiO}_2$  y 2600 ppm de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con un tiempo de exposición de ocho horas, obteniendo un porcentaje de degradación del 86.54%, este tratamiento se corroboró con el análisis estadístico, utilizando el Diseño de bloques completos al azar.

El tratamiento elegido se aplicó a tres desechos con presencia de fenolftaleína, los cuales fueron escogidos por contener el mayor volumen, para dos de estos desechos provenientes de una misma práctica de la materia de química analítica: Estandarización de NaOH, en se obtuvieron unos porcentajes de degradación de

86.42% y 87.72%, y el otro desecho de titulación de ácido acético, se obtuvo una degradación del 90%.

*Palabras clave:* fotocatalisis heterogénea, desechos líquidos, fenolftalena, fotoreactor, dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), luz ultravioleta, degradación, mineralización.

## **AGRADECIMIENTOS**

En este espacio queremos agradecer a cada una de las personas que prestaron su apoyo y colaboración para hacer posible la realización de esta investigación.

A la Universidad del Cauca, por financiar parte de este proyecto investigativo, a los ingenieros del Departamento de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, especialmente a los ingenieros Javier Fernández y Carlos César Cabezas, quienes siempre estuvieron dispuestos a colaborarnos con los inconvenientes que se presentaron a lo largo de esta investigación.

Queremos manifestar el más sincero de los agradecimientos a nuestra directora de tesis la Qco. Especialista en Ingeniería Ambiental y Sanitaria, Adriana Consuelo Mera Benavides, quien nos brindó su apoyo incondicional, su colaboración y orientación en todo momento y nos acompañó en el transcurso de esta investigación.

Al grupo de investigación GIRP, por estar siempre prestos a colaborarnos en el desarrollo del proyecto, y por ofrecernos su amistad.

A los auxiliares de laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, Ricardo y Reinaldo quienes tuvieron la amabilidad de colaborarnos siempre en los trabajos del laboratorio.

Al profesor Edwin Rengifo, del departamento de matemáticas, de la Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, no solo por orientarnos en toda la parte estadística que se presenta en este trabajo, sino también por sus buenos consejos y enseñanzas.

A los evaluadores de este trabajo de Investigación, al Ingeniero Químico MSc. Paulo Mauricio Espinosa, al químico MSc. Johnny Vilard Gutiérrez, por su tiempo invertido al revisar nuestro trabajo.

En general a todos los profesores, administrativos y operarios de la facultad de Ingeniería Civil que contribuyeron a nuestra formación tanto académica como personal, y a todos nuestros compañeros y amigos con los cuales compartimos la experiencia de llegar a ser profesionales.

Para finalizar, queremos agradecer y dedicar muy especialmente este trabajo de grado a nuestras familias, quienes al brindarnos su amor y apoyo incondicional, hicieron posible la realización de esta investigación y la culminación de nuestra carrera universitaria.

## NOTA DE ACEPTACIÓN

Nota de Aceptación:

---

---

---

---

---

---

---

---

Firma del presidente del jurado

---

Firma del jurado

---

Firma del jurado

Popayán, 5 de febrero de 2007

## CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	2
2.1 OBJETIVO GENERAL	2
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	2
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
3.1 Definición	3
3.2 Evidencia	3
4. JUSTIFICACIÓN	5
5. MARCO TEÓRICO	7
5.1 INDICADORES ACIDO-BASE	7
5.2 FENOLFTALEINA	7
5.2.1 Definición	7
5.2.2 Propiedades físicas y químicas	8
5.2.3 Toxicidad y efectos sobre la salud humana	9
5.2.4 Usos	10
5.3 TRATAMIENTOS PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES	11
5.3.1 Adsorción	11
5.3.2 Biorremediación	12
5.3.3 Procesos de Oxidación Convencionales	12
5.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA's)	13
5.4.1 Ventajas de los POA's	14
5.4.2 Fotooxidación	15
5.4.2.1 Fotólisis	16
5.4.2.2 Fotocatálisis	17
5.4.2.2.1 Radiación Solar	18
5.5 FOTOCATALISIS HETEROGENEA	19
5.5.1 Semiconductores	24
5.6 MÉTODOS DE SEGUIMIENTO D ELA MINERALIZACIÓN DE UN PROCESO FOTOCATALÍTICO	30

5.6.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	30
5.6.2 Demanda Biológica de Oxígeno (DBO)	31
5.6.3 Carbono Orgánico Total (COT)	31
5.6.4 Cromatografía	32
5.6.5 Técnicas Espectroscópicas	32
5.6.5.1 Absorción Espectrofotométrica en las gamas visible y ultravioleta	33
5.7 PARÁMETROS CONSIDERADOS EN UN PROCESO FOTOCATALITICO	33
5.7.1 pH	33
5.7.2 Características del catalizador	35
5.7.3 Intensidad de radiación	36
5.7.4 Calidad de agua a tratar	37
5.7.5 Fotorreactor	37
6. METODOLOGÍA	38
6.1 MÉTODOS DE SEGUIMIENTO DEL PROCESO ANEXOCATALÍTICO	38
6.1.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	38
6.1.2 Color	40
6.1.2.1 pH	42
6.2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA FOTOCATALITICO UTILIZADO	43
6.3 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS DESECHOS	46
6.4 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	46
6.5 PROCEDIMIENTO	49
6.5.1 Carga y corrida experimental	49
6.5.2 Seguimiento del proceso	49
6.6 APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO FOTOCATALITICO A LOS DESECHOS	50
7. ANÁLISIS DE RESULTADOS	51
7.1 ANÁLISIS DE ENSAYOS PRELIMINARES	51
7.1.1 Interferencias en la Prueba de DQO	56
7.1.1.1 Reacción de Dakin	57
7.1.1.2 Reacción de Dakin en la fenolftaleina	57
7.1.1.3 Hidroquinonas	58

7.1.2	Posible interferencia de Hidroquinonas en la prueba de DQO	58
7.1.3	Demostración experimental de la posible generación de Hidroquinonas en el tratamiento Fotocatalítico	60
7.1.3.1	Pruebas cualitativas	60
7.1.3.2	Pruebas de espectroscopia Ultravioleta/Visible (UV)	61
7.1.3.2.1	Ensayo aplicando espectroscopia UV	67
7.2	ANÁLISIS DE ENSAYOS FINALES	75
7.2.1	Seguimiento de la Degradación	75
7.2.1.1	Análisis de la degradación de Fenoltaleina con 500ppm TiO <sub>2</sub>	78
7.2.1.2	Análisis de la degradación de Fenoltaleina con 1000ppm TiO <sub>2</sub>	82
7.2.2	Seguimiento de la Mineralización	85
7.2.2.1	Análisis de mineralización de Fenoltaleina con 500ppm de TiO <sub>2</sub>	88
7.2.2.2	Análisis de mineralización de Fenoltaleina con 1000ppm de TiO <sub>2</sub>	90
7.3	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	91
7.3.1	Diseño experimental	91
7.3.2	Análisis de Varianza	95
7.3.3	Diferencia Mínima Significativa	99
7.3.3.1	Prueba de Diferencia Significativa Honesta (DSH) de Tukey	99
7.3.3.2	Prueba de Rango Múltiple de Duncan	101
7.4	ANÁLISIS DE LA APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO A LOS DESECHOS	105
7.5	ANÁLISIS FINAL	110
8.	CONCLUSIONES	112
9.	RECOMENDACIONES	115
10.	BIBLIOGRAFÍA	117

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de la Fenolftaleina	9
Tabla 2. Clasificación de Tecnologías Avanzadas de Oxidación	14
Tabla 3. Características de los desechos con presencia de fenolftaleina	46
Tabla 4. Diseño inicial de la investigación	48
Tabla 5. Ensayos preliminares	48
Tabla 6. Diseño final de la investigación	49
Tabla 7. Descripción general de los compuestos estudiados en las Pruebas Ultravioleta	63
Tabla 8. Condiciones de los tratamientos para DQO y Color	76
Tabla 9. Resultados de absorbancia obtenidos durante la estandarización del proceso	76
Tabla 10. Resultados de DQO obtenidos durante la estandarización del proceso	86
Tabla 11. Datos diseño final Prueba de DQO	93
Tabla 12. Tabla de ANDEVA para el Diseño de Bloques Aleatorios (DQO)	93
Tabla 13. Datos diseño final Prueba de COLOR	94
Tabla 14. Tabla de ANDEVA para el Diseño de Bloques Aleatorios (COLOR)	94
Tabla 15. Cálculo Prueba de Tukey	100
Tabla 16. Diferencias entre las medias de los ocho tratamientos para DQO	100
Tabla 17. Diferencias entre las medias de los ocho tratamientos para COLOR	100
Tabla 18. Cálculo Prueba de Duncan para DQO ( $\alpha = 0.05$ )	100
Tabla 19. Cálculo Prueba de Duncan para COLOR ( $\alpha = 0.05$ )	102
Tabla 20. Desechos seleccionados para aplicar el tratamiento fotocatalítico	105
Tabla 21. Resultados desecho estandarización de NaOH LA 3	106
Tabla 22. Resultados desecho estandarización de NaOH LA 5	106
Tabla 23. Resultados desecho titulación de Ácido acético	106
Tabla 24. Reactivos de compuestos químicos utilizados	121
Tabla 25. Reactivos puros	121

Tabla 26. Materiales y equipos	121
Tabla 27. Preparación de patrones de ftalato ácido de Potasio, estándar primario	127
Tabla 28. Resultados del barrido de las concentraciones de 1, 5, 10 ppm en rango de 450 a 580 nm	128
Tabla 29. Valores de absorbancia a 550 nm	128
Tabla 30. Ensayo preliminar 1	131
Tabla 31. Ensayo preliminar 2	132
Tabla 32. Ensayo preliminar 3	132
Tabla 33. Ensayo preliminar 4	133
Tabla 34. Ensayo preliminar 4 con adición de $MnO_2$	134
Tabla 35. Ensayo preliminar 5	134
Tabla 36. Ensayo preliminar sin recirculación	134
Tabla 37. Ensayo preliminar Blanco	134

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la Fenoltaleina	8
Figura 2. Procesos que ocurren en la interfase semiconductor - electrolito bajo iluminación	21
Figura 3. Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos	24
Figura 4. Estructura de bandas y distribución de electrones	26
Figura 5. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores	28
Figura 6. Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b)	29
Figura 7. Variación DQO (mg/L O <sub>2</sub> ) Ensayos Preliminares	52
Figura 8. Ensayo Preliminar 4 DQO (mg/L O <sub>2</sub> ) con y sin MnO <sub>2</sub>	54
Figura 9. Variación DQO ensayo preliminar 5	55
Figura 10. Espectro experimental Hidroquinona (287 nm)	64
Figura 11. Espectro teórico Hidroquinona (287 nm)	64
Figura 12. Espectro experimental Fenoltaleina (228 nm)	65
Figura 13. Espectro experimental Peróxido de Hidrógeno (194 nm)	65
Figura 14. Espectro experimental Ácido Ftálico (279 nm)	66
Figura 15. Espectro teórico Ácido Ftálico (279 nm)	66
Figura 16. Variación DQO (mg/L O <sub>2</sub> ) con 1ppm de Fenoltaleina	67
Figura 17. Espectro muestra inicial	68
Figura 18. Espectro hora uno	69
Figura 19. Espectro hora dos	70
Figura 20. Espectro hora tres	71
Figura 21. Espectro hora cuatro	72
Figura 22. Espectro a partir de la hora cinco	73
Figura 23. Variación de Color [TiO <sub>2</sub> = 500 ppm]	77
Figura 24. Variación de Color [TiO <sub>2</sub> =1000 ppm]	81
Figura 25. Variación de DQO (mg/L O <sub>2</sub> ) [TiO <sub>2</sub> = 500 ppm]	87

Figura 26. Variación de DQO (mg/L O <sub>2</sub> ) [TiO <sub>2</sub> = 1000 ppm]	89
Figura 27. Región Crítica o de Rechazo	96
Figura 28. Región crítica Fc para datos de Color	97
Figura 29. Región crítica Fb para datos de Color	97
Figura 30. Región crítica Fc para datos de DQO	98
Figura 31. Región crítica Fb para datos de DQO	98
Figura 32. Subrayado de Duncan para Color	104
Figura 33. Subrayado de Duncan para DQO	104
Figura 34. Disminución de color en los desechos	107
Figura 35. Mineralización de fenolftaleina en los desechos	109
Figura 36. Representación esquemática para ataque electrofílico del radical *OH en la hidroquinona	110
Figura 37. Efecto tautomérico ceto-enólico oxido-reductor de la hidroquinona	111
Figura 38. Barrido Colorimétrico 1, 5, y 10 ppm de Fenolftaleina	129
Figura 39. Curva de Calibración de Color para la Fenolftaleina	129

## LISTA DE FOTOS

	Pág.
Foto 1. Espectrofotómetro de haz simple (HACH DR/2010)	39
Foto 2. pHmetro Metrohm 744	43
Foto 3. Montaje experimental del sistema Fotocatalítico	44
Foto 4. Desechos con presencia de Fenoltaleina	45
Foto 5. Comportamiento del color en las pruebas de DQO	59
Foto 6. Pruebas cualitativas con $\text{FeCl}_3$ y $\text{KMnO}_4$	61
Foto 7. Espectrofotómetro UV Bis Intralab dms100	62
Foto 8. Disminución de color en el Fotoreactor	75
Foto 9. DQO de las muestras sintéticas	85

## LISTA DE ANEXOS

	Pág
Anexo 1. Reactivos, materiales y equipos	124
Anexo 2. Demanda Química de Oxígeno	125
Anexo 3. Curva de Calibración de la prueba de color	128
Anexo 4. Montaje experimental del sistema Fotocatalítico	130
Anexo 5. Ensayos preliminares	131
Anexo 6. Espectros Pruebas Ultravioleta/Visible	135
Anexo 7. Tabla de ANDEVA para el Diseño de Bloques Aleatorios	146
Anexo 8. Valores críticos de F	147
Anexo 9. Puntos porcentuales superiores de la amplitud studentizada Prueba de Tukey	148
Anexo 10. Amplitudes studentizadas significativas para 5 y 1 por ciento de la Prueba de Duncan	149
Anexo 11. Ficha de seguridad de la Fenoltaleina	150
Anexo 12. Especificaciones y Hoja de Seguridad del Dióxido de Titanio	154

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad uno de los problemas ambientales más preocupantes y que atenta contra la integridad física de la humanidad, es el inadecuado tratamiento y disposición final de los residuos líquidos peligrosos, muchos de los cuales se generan en procesos industriales, mineros y petroleros principalmente. En los laboratorios de análisis químico se presenta esta misma situación, pero a menor escala, sin embargo, esto no deja de ser peligroso para la salud humana y para el medio ambiente.

En los laboratorios de análisis químico de la Universidad del Cauca se realizan actividades de docencia, investigación, y extensión las cuales generan residuos en su gran mayoría de carácter ácido o básico, y con presencia de materia orgánica. En estos residuos corrosivos generalmente están presentes indicadores acido-base que confieren al líquido residual alta carga orgánica y coloración, estos residuos muchas veces son vertidos hacia los desagües y alcantarillados, sin ningún tratamiento previo (por falta de concientización de la comunidad), o simplemente se neutralizan. La necesidad de controlar esta situación ha llevado a la ciencia a buscar métodos más eficientes que permitan eliminar los contaminantes químicos presentes en las aguas residuales, para este caso en particular, se trabajará con una tecnología que permite eliminar sustancias tóxicas y recuperar reactivos, ésta es la fotocatalisis, la cual es una técnica que a partir de la década de 1970 se viene aplicando en el tratamiento de diferentes desechos químicos que son muy nocivos para el ambiente y la salud, en especial los desechos orgánicos que junto con fotosensibilizadores producen mineralización<sup>1</sup>, formándose una variedad de compuestos inorgánicos, tales como: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub>, haluros y fosfatos (Garcés y Peñuela, 2004).

---

<sup>1</sup> Mineralización: transformación de sustancias complejas a sustancias simples, como: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y sales.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

En esta investigación se aplicó el proceso de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador fenoltaleina generados en los laboratorios de análisis químico de la Universidad del Cauca.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estandarizar el proceso de fotocatalisis heterogénea, utilizando dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), peróxido de hidrogeno y luz ultravioleta artificial.
- Determinar en el proceso fotocatalítico la eficiencia de degradación del indicador ácido-base fenoltaleina midiendo la disminución de color en los desechos líquidos utilizando el método colorimétrico.

### 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

#### 3.1 DEFINICIÓN

Tratamiento y disposición final inadecuada<sup>2</sup>, de los desechos con contenido de materia orgánica, entre ellos indicadores ácido-base como fenolftaleína, provenientes de ensayos desarrollados en los laboratorios de análisis químico de la Universidad del Cauca, los cuales contaminan los cuerpos de agua.

#### 3.2 EVIDENCIA

Dentro de los residuos peligrosos que pueden causar riesgos a la salud pública y al medio ambiente, se encuentran los indicadores ácido-base (fenolftaleína), contaminantes que proporcionan color y aumento de materia orgánica a los cuerpos de agua y que generalmente son difíciles de degradar en forma natural (Garcés, 2003).

En la mayoría de los laboratorios Latinoamericanos y especialmente en los colombianos, se realizan ensayos en análisis de docencia, investigación y extensión, que generan desechos ácidos o básicos con alto contenido de materia orgánica. El manejo que se les realiza a estos desechos, que contienen indicadores ácido-base, con pH extremadamente ácidos (pH aproximadamente 3) o básicos (pH aproximadamente 12), es generalmente neutralizarlos (se llevan a pH 7), diluirlos y desecharlos al desagüe; es posible además que solo se realice una dilución o que simplemente no se haga ningún tratamiento (López, 2004). Por lo anterior, en estos procedimientos no se tiene en cuenta la materia orgánica

---

<sup>2</sup> Tratamiento y disposición final inadecuada: Algunos desechos peligrosos eran neutralizados con cal y posteriormente desechados al desagüe sin considerar su contenido de materia orgánica y otros que contienen metales pesados se han almacenado durante años a la espera de ser tratados adecuadamente.

(debida a la presencia de indicadores ácido-base) presente en estos desechos; la cual en algunos casos no es fácilmente degradable por la actividad biológica, proporcionando coloración al efluente, que entra a contaminar el recurso hídrico.

En los laboratorios de análisis químico de la Universidad del Cauca, generalmente ocurre esta misma situación debido a que el tratamiento que se le da a los desechos químicos después de una práctica de laboratorio o un trabajo de investigación es mínimo o casi nulo, y se están contaminando directamente los cuerpos de agua, aumentando el problema ambiental y sanitario, ya que la mayoría de fuentes de agua superficiales del país son la fuente abastecedora de agua potable.

#### 4. JUSTIFICACIÓN

Las aguas superficiales son una de las mayores fuentes de abastecimiento para agua potable en Colombia. Se estima que del orden del 80% de las áreas urbanas y rurales se abastecen de este tipo de fuentes (CEPIS, 2000). Una de las mayores causas de su contaminación incluye la descarga de residuos líquidos, domésticos e industriales.

Diariamente, se descargan al entorno natural, cerca de cuatro millones y medio de metros cúbicos de aguas residuales, de las cuales un 90% corresponde a aguas residuales domésticas e industriales transportadas por alcantarillados que contienen compuestos tóxicos, patógenos y materia orgánica. La situación se hace más grave al establecer que solo el 0.21% de estas aguas residuales recibe tratamiento antes de vertirse a los cuerpos de agua superficiales. Los sectores doméstico, industrial y agropecuario producen aproximadamente 9000 toneladas diarias de materia orgánica contaminante medida como Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) (CEPIS, 2000).

Los contaminantes orgánicos presentes en agua, destinada para consumo humano pueden ser clasificados en tres clases:

1. Materia orgánica natural, la cual incluye sustancias húmicas, exudados microbiales, y otros coloides disueltos generados por la descomposición de las plantas y por desechos animales.
2. Químicos orgánicos sintéticos, que incluyen pesticidas, químicos volátiles y otros químicos sintéticos como los indicadores acido-base (fenoltaleina, entre otros) producidos comercialmente o generados como desechos industriales.
3. Químicos orgánicos que entran o son generados como subproductos de los reactivos usados en la potabilización del agua (Edwards, 1997).

La presencia de indicadores ácido-base (fenoltaleína) en los desechos generados en los laboratorios de análisis químico, proporcionan coloración, aumento de la conductividad eléctrica y contaminación del recurso hídrico.

Debido a lo anterior, se pueden considerar los procesos de oxidación avanzada (POA's) como una nueva alternativa para la mineralización de compuestos orgánicos presentes en algunos desechos; por esta razón en este trabajo de investigación se plantea la fotocatalisis heterogénea como una técnica útil, altamente innovadora, económica y sostenible, para la degradación de estos indicadores ácido-base.

## 5. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se muestran los conceptos fundamentales que se tuvieron en cuenta para hacer la aplicación de fotocatalisis heterogénea como una tecnología utilizada en la remoción de contaminantes orgánicos, en este caso, fenolftaleina como un indicador altamente tóxico presente en los cuerpos de agua.

### 5.1 INDICADORES ACIDO – BASE

Los indicadores ácido-base son generalmente compuestos orgánicos de naturaleza compleja que en agua u otro solvente se comportan como ácidos o bases débiles, como su nombre lo indica, permiten visualizar el final de una titulación mediante un cambio de color. Su coloración es característica para cada una de estas sustancias y varía en un intervalo de pH determinado.

Se utilizan sobre todo para valoraciones ácido-base en química analítica, y para medir cualitativamente el pH de una disolución; los más conocidos son el naranja de metilo, que vira en el intervalo de 3,1 - 4,4, de un color rojo a uno naranja, y la fenolftaleina, que vira desde un pH 8 hasta un pH 10, transformando disoluciones incoloras en disoluciones con colores rosados / violetas. Además se pueden usar indicadores caseros como la sustancia resultante de hervir con agua repollo colorado, pétalos de rosa roja, raíces de cúrcuma a partir de las cuales se obtiene curcumina (Fundación Polar, 2003).

### 5.2 FENOLFTALEINA

#### 5.2.1 Definición

La fenolftaleina es un indicador de pH que en soluciones ácidas permanece incoloro, pero en presencia de bases se torna rosa o violeta. Es un poliacido, que absorbe en el visible (550nm) cuando se encuentra en su forma básica.

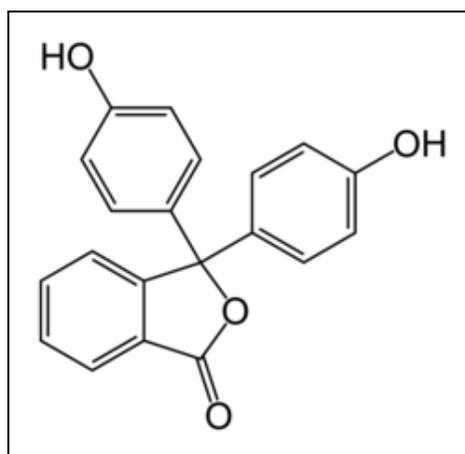


Figura 1. Estructura molecular de la Fenolftaleina

### 5.2.2 Propiedades físicas y químicas

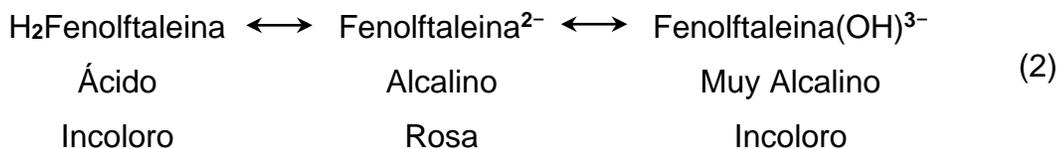
Es un sólido blanco inodoro que se forma principalmente por reacción del fenol, anhídrido ftálmico y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ); sus cristales son incoloros.

No es soluble en agua, con lo que normalmente se disuelve en alcohol para su uso en experimentos. La fenolftaleina es un ácido débil que pierde cationes  $H^+$  en solución. La molécula de fenolftaleina es incolora, en cambio el anión derivado de la fenolftaleina es de color rosa. Cuando se agrega una base, la fenolftaleina (siendo esta inicialmente incolora) pierde  $H^+$  formándose el anión y haciendo que tome coloración rosa (Fundación Polar, 2003).

La reacción de disociación es la siguiente:



El cambio de color está dado por la ecuación química:



**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas de la Fenolftaleina (en estado puro)

Fórmula Molecular	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
Masa molar	318.33g/mol
Densidad	0.89 g/cc (20°C)
Forma	liquida
Color	Incoloro
Olor	De etanol
Punto de fusión	261-263 °C
Solubilidad en agua	Soluble (20°C)

### 5.2.3 Toxicidad y efectos sobre la salud humana

La fenolftaleina fue reportada como un potencial cancerígeno, multiespecies y multisitios, por el programa nacional de toxicología de la Agencia Estadounidense EHP (Environmental Health Perspectives – Perspectivas ambientales de la Salud), en un estudio realizado a roedores para evaluar los riesgos potenciales en seres humanos por la ingestión de este químico.

En los estudios, las ratas y los ratones fueron alimentados con fenolftaleina durante dos años en dosis de: 12.000, 25.000, y 50.000 partes por millón (ppm) a las ratas; y 3.000, 6.000, y 12.000 ppm a los ratones. Los roedores entonces fueron examinados para la presencia de la patología cancerosa y no cancerosa.

Entre los resultados encontrados en el estudio, se evidencia la clara actividad carcinógena en las ratas masculinas y femeninas, basada en incidencias crecientes de neoplasmas benignos de la médula suprarrenal y de neoplasmas benignos y malignos de los riñones. Además en las ratas femeninas tumores malignos en los ovarios (Dunnick y Hailey, 1996)

Según lo anterior, la fenolftaleina puede causar alteraciones celulares en animales como daños cromosómicos. Sin embargo, la agencia afirma que es difícil asemejar estos riesgos de animales en humanos, pero esto no significa que la fenolftaleina no sea dañina para las personas, por lo tanto, los resultados de esta investigación, proporcionan una bandera de precaución.

#### **Informaciones adicionales sobre toxicidad:**

- *Inhalación:* Puede causar tos y estornudos.
- *Ingestión:* en grandes cantidades puede causar náuseas, vómito, molestias gastrointestinales, fiebre, efectos sobre el sistema cardiovascular, efectos sobre el sistema nervioso central. En pequeñas cantidades (30-100mg), puede causar purgación, colapso y descenso en la presión sanguínea.
- *Contacto en la piel:* No es considerado muy peligroso, pero si es absorbido por la piel causa los mismos efectos que ingerido.
- *Contacto con ojos:* Poco irritante (Ficha de seguridad, Fenolftaleina)

#### **5.2.4 Usos**

- La fenolftaleina es altamente utilizada en laboratorios de análisis químico como indicador de pH y valoraciones ácido-base.
- Se utiliza en investigaciones forenses, para detectar manchas de sangre, de cualquier especie.
- Es un componente frecuente de los medicamentos utilizados como laxantes, aunque se tiende a restringir su uso por sus posibles efectos cancerígenos (Kirk y Othemer, 1972).

### **5.3 TRATAMIENTOS PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES**

El tema de los contaminantes orgánicos siempre se ha considerado de especial importancia debido a los riesgos y efectos potenciales que pueden causar para la salud humana y el ambiente, resultado de un inadecuado manejo y disposición final de los mismos, por lo tanto durante muchos años se han planteado diversas alternativas para gestionar el manejo, tratamiento y la disposición de los residuos peligrosos, algunas alternativas como la incineración y tecnologías fisicoquímicas (Staedter, 2005). Sin embargo, a pesar de su eficacia, el alto costo de instalación y mantenimiento de dichas tecnologías, hacen difícil su implementación en países en vía de desarrollo como Colombia.

Es importante destacar que en Colombia se utilizan diversos métodos para eliminar materia orgánica de efluentes acuosos, algunos de los cuales se valen de agentes oxidantes para la degradación, otros requieren materiales adsorbentes y existen otros que utilizan la degradación biológica (biorremediación), sin embargo, cada sistema puede presentar inconvenientes al ser utilizado. Actualmente se están desarrollando los llamados procesos de oxidación avanzada los cuales en algunas ocasiones permiten llevar el contaminante hasta su completa mineralización.

#### **5.3.1 Adsorción**

La adsorción es la transferencia de masa del contaminante desde la fase acuosa hacia una superficie sólida (adsorbente), el nivel de adsorción depende en general del tipo de adsorbente, del contaminante y de la temperatura. Los compuestos orgánicos se pueden adsorber sobre una serie de materiales como carbón activado, resinas poliméricas sintéticas y biopolímeros. Una vez el contaminante se encuentre adsorbido se debe realizar algún tipo de tratamiento para reutilizar el adsorbente y obtener el contaminante a mayor concentración (García y Diez, 1989).

Sus principales desventajas son los costos derivados de la regeneración o disposición final, la tendencia a formar obstrucciones hidráulicas y la necesidad de adicionar material para compensar las pérdidas. Los adsorbentes poliméricos sintéticos, poseen una alta selectividad y mayor resistencia mecánica pero tienen un costo muy elevado (Corporación Iberoamericana, 2003).

### **5.3.2 Biorremediación**

En este proceso los microorganismos utilizan los compuestos presentes en el agua (en este caso el contaminante) como fuente de carbono y energía, transformándolos en biomasa, gas carbónico y otros intermediarios.

La biodegradación es muy sensible a cambios inesperados en las concentraciones de las corrientes de alimentación, las cuales pueden matar los microorganismos o disminuir considerablemente la velocidad del proceso. Así mismo, se requieren grandes volúmenes de almacenamiento, pues los tiempos de residencia pueden ser de varios días. Los efluentes poseen algunas características indeseables en cuanto a turbiedad, color, salinidad y en algunos casos presenta una baja sedimentación del lodo (Gil, 1998)

### **5.3.3 Procesos de Oxidación Convencionales**

En los procesos de oxidación convencionales se utilizan generalmente reactivos como ozono, hipocloritos, permanganatos, peróxido, y algunas combinaciones de estos. En ellos el contaminante orgánico es transformado por la acción oxidante de estos compuestos, algunas veces hasta productos inocuos como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

Estos métodos son generalmente costosos por la demanda de reactivos, su posterior separación de las aguas y el control que el proceso exige particularmente por la manipulación de los mismos.

De los anteriores métodos mencionados, ninguno logra una remoción óptima, es decir, altos niveles de pureza del efluente con bajos consumos de insumos químicos y/o energía, por ello la investigación tecnológica a nivel mundial en los últimos años, ha propuesto la destoxificación por procesos de oxidación avanzados como una alternativa eficiente (Corporación Iberoamericana, 2003).

#### **5.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADAS (POA's)**

Como se mencionó anteriormente, la oxidación química tradicional es generalmente costosa por la demanda de reactivo y el control que el proceso exige. Por otra parte, los procesos biológicos utilizan el carbono u otro elemento como fuente de energía y lo transforman en biomasa, gas carbónico y otros intermediarios; estos son generalmente más económicos pero muy sensibles a cambios inesperados en las corrientes de alimentación y requieren grandes volúmenes de almacenamiento dado que los tiempos de residencia pueden ser de varios días, por lo tanto, no son adecuados para algunas industrias.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes. Estos pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación,  $E^0 = 2.8\text{V}$  (este radical puede ser generado por medios fotoquímicos, incluida la luz solar o por otras formas de energía), característica que lo hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno; es decir, se generan radicales orgánicos libres (Reacción. 2), los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxiradicales (Reacción. 3). Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos (Doménech, Jardim y Litter, 2003).

$\text{OH}^\bullet + \text{RH}$		$\longrightarrow$	$\text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	(3)
$\text{R}^\bullet + \text{O}_2$	$\longrightarrow$	$\text{RO}^\bullet_2$	$\longrightarrow$	Productos + $\text{CO}_2$
				(4)

**Tabla 2.** Clasificación de Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Tecnologías avanzadas de oxidación	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino (<math>\text{O}_3/\text{OH}^\bullet</math>)</li> <li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno (<math>\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>• Procesos Fenton (<math>\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2</math>) y relacionados</li> <li>• Oxidación electroquímica</li> <li>• Radiólisis <math>\gamma</math> y tratamiento con haces de electrones</li> <li>• Plasma no térmico</li> <li>• Descarga electrohidráulica – Ultrasonido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Procesos fotoquímicos</li> <li>• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)</li> <li>• UV/peróxido de hidrógeno</li> <li>• UV/<math>\text{O}_3</math></li> <li>• Foto-Fenton y relacionadas</li> <li>• Fotocatálisis heterogénea</li> </ul>

Fuente: Xavier Doménech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter

#### 5.4.1 Ventajas de los POA's:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos).
- 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.
- Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.

- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- Aunque no siempre se garantiza la no formación de subproductos de reacción, si estos se presentan lo harán 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).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Las POA's son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

Estos procesos, constituyen en el futuro una de las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de las aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de industrias químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc. Entre estos procesos los de mayor perspectiva son los de la fotooxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocatalisis (Peiro y Nuevas, 2003).

#### **5.4.2 Fotooxidación**

La luz promueve reacciones de oxidación iniciadas por la presencia de radicales libres. Para que estos procesos se lleven a cabo es necesaria la presencia de agentes oxidantes, los que permiten la formación de dichos radicales, de los

cuales los más reconocidos y utilizados son el peróxido de hidrógeno, el ozono, etc. Entre los distintos procesos de aplicación para el tratamiento de aguas, la combinación de radiación ultravioleta y el peróxido de hidrógeno es muy interesante cuando se desea un agua con alto grado de pureza. Este POA implica la formación de radicales hidroxilo, ya que el peróxido de hidrógeno es un potente agente oxidante no selectivo y una fuente de radicales libres; es además un aditivo deseable ecológicamente porque durante su descomposición únicamente se genera agua y/o oxígeno.

Desde finales de los años sesenta, muchos autores han demostrado el éxito de la fotooxidación con peróxido de hidrogeno. El éxito del proceso radica en la formación estequiométrica de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) a partir de la descomposición fotocatalítica del  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

El mecanismo mas normalmente aceptado para la fotólisis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es la ruptura del enlace O-O por la acción de la luz ultravioleta



Al igual que en la fotólisis, a partir de los  $\text{OH}^\bullet$  se forman los radicales C-centrados que en presencia de oxígeno forman radicales peroxilo intermedios ( $\text{ROO}^\bullet$ ), claves en las reacciones de oxidación y la completa mineralización de los compuestos.

Cabe anotar que los radicales hidroxilo no reaccionan, o lo hacen lentamente con alcanos poli, per-clorados o fluorados ya que no pueden generarse radicales C-centrados por abstracción del hidrógeno (Peiro y Nuevas, 2003).

#### 5.4.2.1 Fotólisis

Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en el agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de

radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados en el tiempo, necesarios para experimentar reacciones.

En presencia de radiación ultravioleta se produce la fotólisis de un gran número de compuestos orgánicos. El proceso tiene lugar en el dominio del UV-C (210 – 230 nm) y se basa en la formación de radicales C-centrados; es decir, radicales libres como lo muestra la reacción 5, donde la interacción de la luz con los sistemas moleculares se da a escala molecular y ésta interactúa con un fotón, en la que A representa el estado fundamental de la molécula;  $h\nu$  es el fotón absorbido y  $A^\circ$  la molécula en estado excitado.



La eficiencia del proceso depende principalmente de la capacidad de absorción, de radiación y de la presencia de otros compuestos que absorben la misma longitud de onda. En los procesos de oxidación fotolíticos normalmente se utilizan lámparas de mercurio de baja presión (254 nm, 471 KJ/mol) empleadas tanto en la desinfección como en la depuración de aguas. Sin embargo, es necesario llevarlas a longitudes de ondas más bajas (170–200 nm), ya que llevan asociada una mayor energía (704–598 KJ/mol) y son más eficientes en la ruptura de los enlaces de los compuestos orgánicos.

Un aspecto a tener en cuenta es la presencia de oxígeno en el proceso de oxidación. Se ha probado en la fotólisis la existencia de diferentes reacciones en función de la distancia a la fuente de radiación, debido a la diferente concentración de oxígeno presente (Garcés, Mejía y Santamaría, 2003).

#### 5.4.2.2 Fotocatálisis

la fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador, en más detalle, es un proceso catalítico promovido por

energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un catalizador<sup>3</sup> (semiconductor) al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie de este catalizador se desarrollan reacciones de oxido-reducción que generan radicales libres muy reactivos, los cuales atacan las especies orgánicas que están a su alrededor, rompiendo los enlaces moleculares y oxidándolas o reduciéndolas hasta convertirlas en especies menos complejas. Esta reducción en la complejidad molecular generalmente se traduce en una reducción del grado de contaminación o peligrosidad de la especie que se esté tratando (Gogate y Pandit, 2004).

El proceso fotocatalítico puede ser tanto homogéneo como heterogéneo: se denomina fotodegradación sensibilizada en fase homogénea cuando los sensibilizadores están disueltos en el medio, como por ejemplo al usarse  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ , entre otros y, fotodegradación sensibilizada en fase heterogénea cuando los sensibilizadores se encuentran en suspensión, como es el caso del  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ , etc. La clave estos procesos, es la existencia de una fuente de radiación ultravioleta, la cual proviene de la radiación solar o de una fuente artificial (Gómez, 2000) (Fernández, 2002).

#### **5.4.2.2.1 Radiación solar**

La atmósfera recibe radiación del sol, del cielo y de la reflexión de la superficie terrestre. La radiación del cielo resulta de la dispersión de la luz solar por el polvo, aerosoles, gotas de agua y moléculas en la atmósfera.

La energía emitida por la luz solar es responsable de las reacciones fotoquímicas en la atmósfera. La radiación solar sobre la superficie de la tierra esta en función de la hora del día, estación del año, latitud, elevación sobre la superficie de la tierra, espesor de la capa de ozono y material particulado en la atmósfera. Por lo

---

<sup>3</sup> Catalizador: Es una sustancia química que afecta la velocidad de reacción sin experimentar cambio alguno en el proceso de reacción (Fogler,2001)

tanto, la luz solar se modifica cuando pasa a través de la atmósfera por la absorción y la dispersión, y se atenúa particularmente en la región de longitud de onda igual a menor a 300nm. La absorción la realizan los gases presentes en la atmósfera, como el ozono, y la dispersión la producen las partículas y los gases.

La radiación ultravioleta solar es una parte muy pequeña del espectro solar, las medidas realizadas demuestran que la parte UV del espectro solar representa entre un 3.5 % y un 8 % del total, aunque esta relación suele variar para un emplazamiento determinado y según se trate de días nublados o claros.

En Colombia, la cercanía con la línea ecuatorial hace que los kilovatios hora-dímetro cuadrado de radiación solar incidente oscilen entre 4.5 y 5.5, no obstante, de este potencial nuestro país no aprovecha ni el 5%. En este contexto, el uso de la fotocatalisis heterogénea solar para la remoción de contaminantes en fase acuosa se presenta como una tecnología viable desde el punto de vista técnico y económico para aplicaciones de remediación medioambiental en nuestro país.

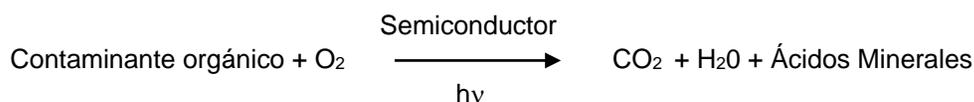
La radiación solar que puede llegar a un colector solar, varía con la hora del día, la estación del año, la posición geográfica con respecto a la línea ecuatorial, las nubes la contaminación atmosférica, la altitud sobre el nivel del mar y el grado de contaminación del agua entre otros (Márquez y Tiscareño, 1999) .

## **5.5 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

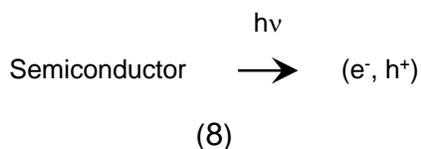
La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. Como su actividad fotosensibilizadora en esta degradación en

el agua se realiza en suspensión, se dice que es una fotosensibilización en fase heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción (7) global siguiente:



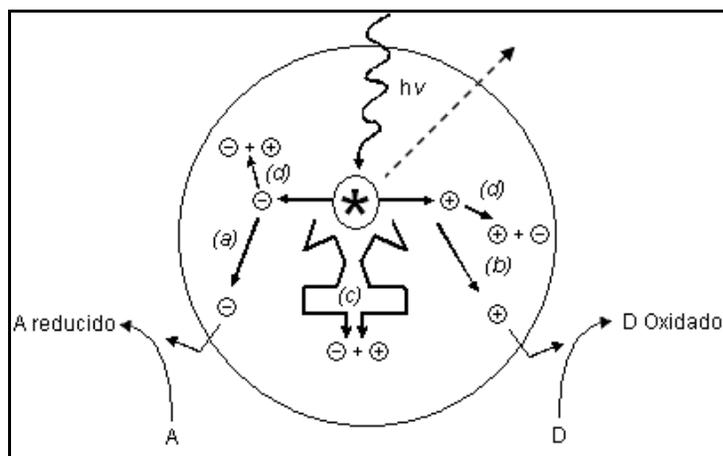
La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón – hueco en las partículas de semiconductor:



Cuando un fotón con una energía  $h\nu$  que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor,  $E_g$ , incide sobre éste, se promueve un electrón,  $e^-$ , de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco,  $h^+$ , en esta última banda.

Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los lugares vacíos (los huecos) que han quedado en la banda de valencia.

La excitación puede ser directa o indirecta según la absorción se produzca directamente sobre el catalizador o sobre las moléculas de algún compuesto depositado en la superficie de este, siendo el primer caso el más general y de mayor aplicabilidad y cuyo mecanismo se describe en el esquema de la Figura. 2.



**Figura 2.** Procesos que ocurren en la interfase semiconductor - electrolito bajo iluminación

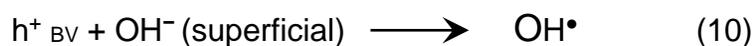
Al absorberse un haz de luz suficientemente energético, se crean pares hueco-electrón ( $h^+$ ,  $e^-$ ). Ellos deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí, siguiendo diferentes caminos (a y b), en el transcurso de su corto tiempo de vida medio (dada su inestabilidad), después del cual, los pares que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno de la partícula (c y d). La fuerza impulsora del 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.

Es importante señalar que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocatálisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor.

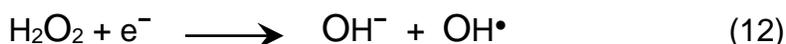
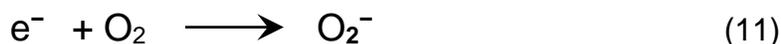
La captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical  $A^-$ , mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D genera un catión radical  $D^+$ . Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros absorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del

semiconductor hacia el interior de la solución y participar en la reacción química en el seno de la fase acuosa (Doménech, Jardim y Litter, 2005).

En la aplicación del método al tratamiento de aguas, los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo de este con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua y el radical  $\text{OH}^-$  dando lugar a la formación del radical  $\text{OH}^\bullet$ , que posteriormente oxidará al contaminante, como se observa en la siguiente reacción:



Al mismo tiempo, los electrones generados reaccionan con algún agente oxidante, generalmente el oxígeno dado que el proceso fotocatalítico se lleva normalmente a cabo en ambientes aerobios, aunque se pueden agregar otras especies como el peróxido para favorecer esta reacción y con esto, la eficiencia global del proceso.



Si las aguas contienen iones, tales como los metálicos nobles o pesados, los electrones pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor:



Como puede deducirse, dado que el proceso completo implica por lo menos una reacción de oxidación y una de reducción, es necesario la presencia de ambos tipos de especies: oxidante y reductora.

Entre los materiales utilizados como catalizadores, se encuentran:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ , óxidos de hierro,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ , entre otros, los cuales son económicamente asequibles, fácilmente detectables en la naturaleza, y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ( $\lambda > 310 \text{ nm}$ ).

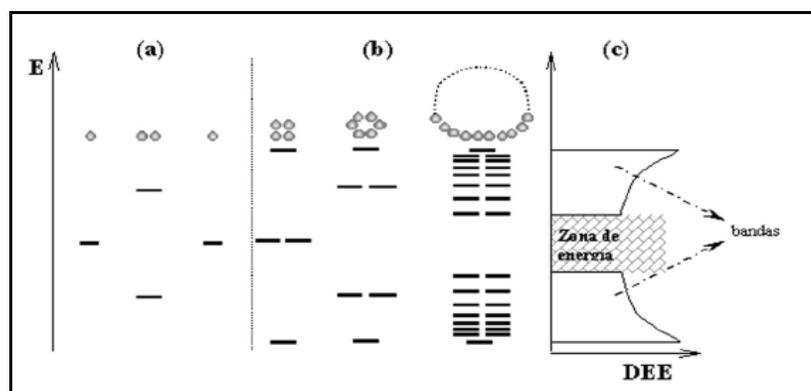
Aunque cada aplicación de fotocatalisis debe tratarse como un caso particular, en general, las situaciones para las cuales la técnica tiene mayores posibilidades de aprovechamiento presentan las siguientes características (Peiro y Nuevas, 2003):

- *Concentración máxima orgánica:* Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos cientos de ppm de orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g/l (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución).
- *Contaminantes no biodegradables:* Este método es una buena alternativa para tratar este tipo de contaminantes ya que los tratamientos biológicos, aún siendo más económicos, no pueden trabajarse en estos casos.
- *Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos:* Cuando se trabaja con mezclas complejas, las ventajas comparativas del método aumentan al aprovechar su característica de escasa o nula selectividad.
- *Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil:* El método representa una alternativa novedosa en casos donde los métodos convencionales son complejos y/o costosos.

### 5.5.1 Semiconductores

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor – solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la figura 3.



**Figura 3.** Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos.

(a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la figura 3.

Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o gap.

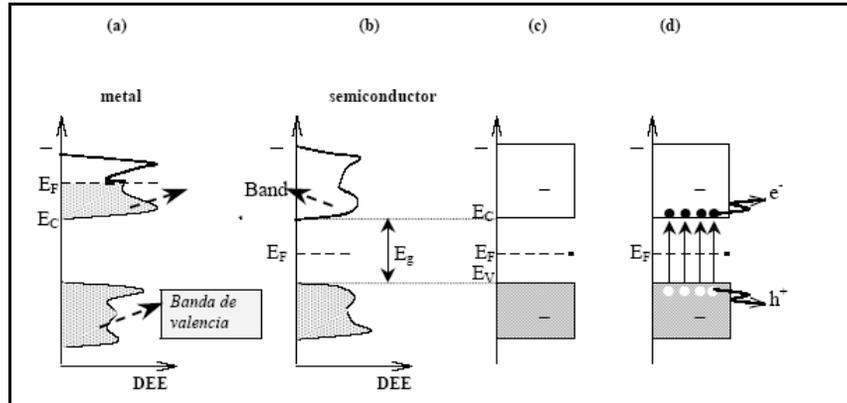
A los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, highest occupied molecular orbital, HOMO, y lowest unoccupied molecular orbital, LUMO).

Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados.

La función de densidad de estados de energía (DEE) representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.

En el estado fundamental, y a la temperatura 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía,  $E_F$ , quedando los estados con energía mayor que  $E_F$  desocupados, como se esquematiza en la figura 4. La energía de Fermi,  $E_F$ ,

coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de  $E_F$ , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta  $E_F + k_B T$  ( $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura). Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo  $E_F - k_B T$ .



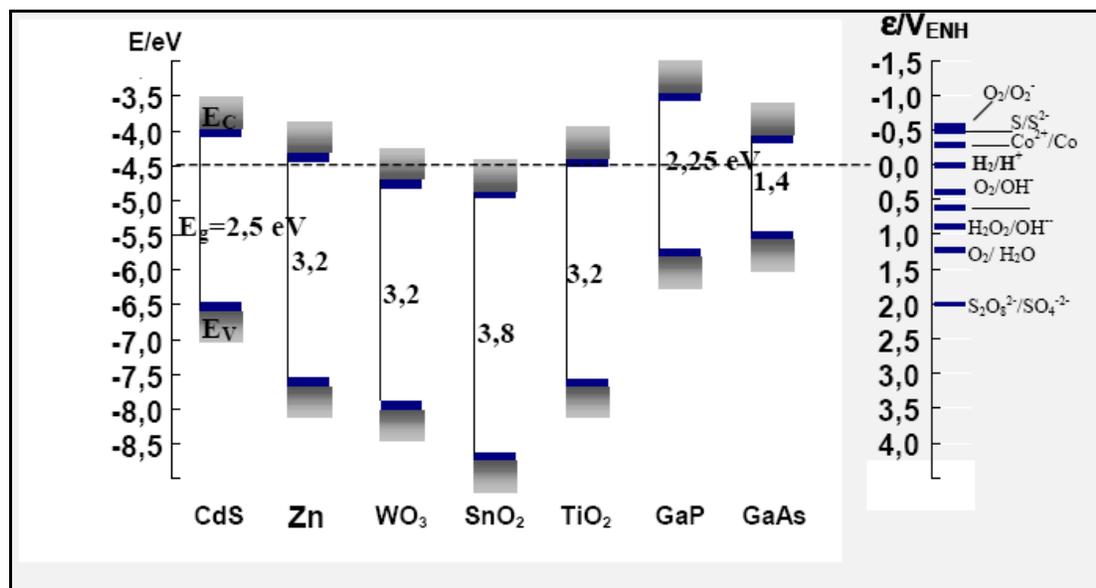
**Figura 4.** Estructura de bandas y distribución de electrones

(a) Metal a 0 K, (b) semiconductor intrínseco 0 K. Esquema simplificado para semiconductor intrínseco (c) a 0 K y (d) a  $T \gg 0$  K. El grisado indica los estados ocupados por electrones;  $E_F$  es la energía de Fermi.

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros,  $E_F$  cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida,  $E_g$ . Para los semiconductores  $E_g$  es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción.

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. Como se observa en la figura 4, estos portadores en los metales son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena (a), en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia (d). Los electrones ( $e_{bc}^-$ ) y los huecos ( $h_{bv}^+$ ) tienen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico. Por convención, la energía de las cargas negativas (electrones) aumenta hacia arriba; consecuentemente, la energía de los huecos (cargas positivas) aumenta hacia abajo.

Algunos semiconductores que pueden ser usados como fotocatalizadores son:  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $CdSe$ ,  $ZnO$ , y  $ZnS$ , entre otros, para los cuales se muestran los potenciales de banda en electrolito acuoso a  $pH=1$  en la figura 5. De ellos el más utilizado para aplicaciones ambientales entre otras, es el Dióxido de Titanio  $TiO_2$ , dado que es biológica y químicamente inerte, además de económico y resistente a la corrosión química y la fotocorrosión, oxidando generalmente tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermediarios generados en las reacciones de oxidación y no agota su fotoactividad tras una única utilización (por lo que, idealmente, también puede ser reutilizado durante un largo periodo de tiempo). También esta disponible en formas alotrópicas con alta foto-actividad y puede ser colocado como una película fina sobre un soporte sólido.

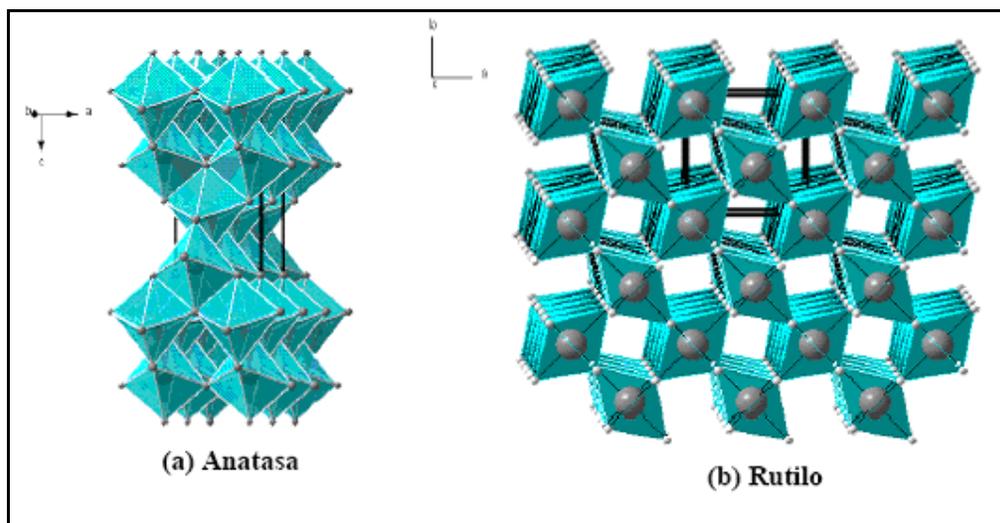


**Figura 5.** Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.

Por otro lado muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del  $TiO_2$ , por éste motivo pueden ser fácilmente oxidados por éste compuesto, mientras que son pocos los compuestos que poseen un par redox con un potencial de reducción por debajo de la banda de conducción del  $TiO_2$  y por lo tanto que puedan reducirse. Igualmente, el potencial redox del par  $H_2O/OH^{\bullet}$  ( $OH^{\bullet} + e^- \rightarrow OH^-$ ) se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material, lo cual es de gran importancia.

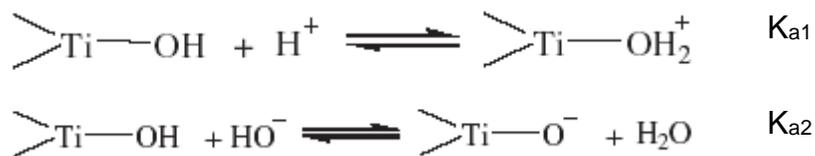
Respecto a la respuesta espectral del  $TiO_2$ , cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda (transición indirecta) se encuentra entre 3,02 – 3,23 eV, según si su estructura cristalina es, respectivamente, rutilo o anatasa. Por éste motivo, el  $TiO_2$  sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de  $\lambda = 400$  nm.

La estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental. La figura 6 muestra las estructuras cristalinas mencionadas.



**Figura 6.** Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b).

La superficie de las partículas de óxidos metálicos es anfótera. En el caso del TiO<sub>2</sub> el principal grupo funcional anfótero es el titanol, >TiOH. Los grupos hidroxilo de la superficie del TiO<sub>2</sub> presentan el siguiente equilibrio ácido-base:



(14)

Donde K<sub>a1</sub> es la constante de acidez de la primera disociación ácida y K<sub>a2</sub> es la

constante de acidez de la segunda disociación ácida. El pH en el punto de carga cero (zero point charge),  $pH_{zpc}$ , viene dado por la mitad de la suma de los dos  $pK_a$  superficiales:

$$pH_{zpc} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) \quad (15)$$

Dado que la actividad fotocatalítica depende notablemente del poliformo de  $TiO_2$  utilizado e, incluso, del método de síntesis del mismo, los diferentes grupos de investigación utilizan, para tener un punto de referencia común con el que comparar sus resultados, el  $TiO_2$  P<sub>25</sub> de la compañía Degussa, ya que este material posee una elevada actividad fotocatalítica (Candal, Bilmes y Blesa, 2002).

## **5.6 MÉTODOS DE SEGUIMIENTO DE LA MINERALIZACIÓN DE UN PROCESO FOTOCATALITICO**

Para llegar a la mineralización completa de un determinado contaminante, pueden aparecer y desaparecer previamente toda una serie de compuestos intermediarios de la reacción. Por lo tanto, para poder verificar la viabilidad del proceso fotocatalítico como técnica para la degradación de contaminantes, resulta importante demostrar la eliminación no solo de los compuestos iniciales, sino también de todos los compuestos intermediarios que se generen, hasta la completa desaparición de todos los compuestos no deseables. Esto se logra utilizando una gran variedad de mediciones químicas; las más importantes se describen brevemente a continuación.

### **5.6.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

Es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra. Su determinación se basa en la oxidación enérgica de la materia orgánica e inorgánica que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido con una solución valorada de dicromato de

potasio. Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación seriada de DQO es una herramienta útil de seguimiento del proceso (Corporación Iberoamericana, 2003).

### **5.6.2 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)**

Este parámetro se obtiene mediante una prueba empírica estándar, y mide la cantidad de oxígeno utilizado para la biodegradación de materia orgánica e inorgánica contenida en una muestra. El oxígeno se consume también en la oxidación de materia inorgánica como sulfuros o sales ferrosas. La prueba usa un tiempo fijo de incubación; la medición de oxígeno consumido en un período de 5 días (DBO5) es la más comúnmente empleada. Puede medirse también el oxígeno consumido hasta que no haya modificación alguna en la concentración de éste, lo que puede tomar entre 30 y 90 días de incubación (DBO última). El procedimiento es sencillo: se determina el oxígeno disuelto al inicio y al final del tiempo de incubación preestablecido. La DBO es simplemente la diferencia entre la concentración inicial y final de oxígeno disuelto (Corporación Iberoamericana, 2003).

### **5.6.3 Carbono Orgánico Total (COT)**

El carbono orgánico total mide la cantidad de dióxido de carbono producida en la mineralización total de una muestra. A diferencia del DQO, su valor es independiente del estado de oxidación de los compuestos presentes en el sistema. Por ejemplo, iguales concentraciones de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  o  $\text{CH}_2\text{O}$  dan idénticos valores de COT. El COT se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura, la cual está empacada con un catalizador oxidante. El agua es vaporizada y el carbón orgánico oxidado a  $\text{CO}_2$  y agua. El  $\text{CO}_2$  generado es transportado por el gas portador y medido en un analizador infrarrojo no-dispersivo. Esta medición proporciona la cantidad de carbón total por lo que el carbón inorgánico debe ser determinado de manera

separada y el COT obtenido por diferencia. El seguimiento del proceso mediante esta herramienta es importante porque valores de COT cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o toxicidad que los iniciales. La determinación del COT es un índice del grado de avance de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico (Skoog, 1994).

#### **5.6.4 Cromatografía**

El principio básico a todos los métodos cromatográficos consiste en que una sustancia en disolución líquida o gaseosa, conocida como fase móvil, que pasa por una columna o que fluye a través de una superficie de un material sólido se ve frenada en su avance debido a su interacción con lo que se llama fase estacionaria. Esta última, actúa como un obstáculo molecular, ya que las moléculas de una especie química se mueven más rápido o más despacio que las otras según su naturaleza química y su tamaño molecular, esto debido a que la fase móvil y la estacionaria están compitiendo por las sustancias disueltas, por lo que a mayor afinidad de un determinado compuesto con la fase estacionaria, menor será su velocidad, y a mayor afinidad por la fase móvil, mayor será la velocidad a la que se desplace. Debido a esas diferencias de velocidades, las sustancias químicas pueden ser separadas unas de otras e identificadas según las velocidades a que se mueven en condiciones previamente establecidas (Skoog, 1994).

#### **5.6.5 Técnicas Espectroscópicas**

La espectroscopia, o estudio de las interacciones de la radiación electromagnética con la materia, es el mayor y más exacto grupo de los métodos instrumentales utilizados en los análisis químicos y en toda la ciencia química. El espectro electromagnético se divide en la siguiente gama de longitudes de onda: rayos gamma, rayos X, ultravioletas, visibles, infrarrojos, microondas y ondas

radioeléctricas. Las interacciones electromagnéticas con la materia provocan la absorción o emisión de energía a través de la transición de los electrones entre niveles cuánticos o discretos de energía, vibraciones de enlaces, rotaciones moleculares y transición de electrones entre orbitales de átomos y moléculas. Todas estas interacciones tienen lugar en instrumentos denominados espectrómetros, espectrofotómetros o espectroscopios. Los espectros generados en esos equipos se graban gráfica o fotográficamente en espectrogramas o espectrógrafos, que permiten el estudio de la longitud de onda y la intensidad de la radiación absorbida o emitida por la muestra analizada (Hart, Craine y Hart, 1997).

#### **5.6.5.1 Absorción espectrofotométrica en las gamas visible y ultravioleta**

Es un método espectral cuantitativo común para sustancias orgánicas e inorgánicas. Con esta técnica se mide la transparencia relativa de una disolución, antes y después de hacerla reaccionar con un reactivo colorante. La disminución que se produce en la transparencia de la disolución es proporcional a la concentración del compuesto analizado (Hart, Craine y Hart, 1997).

### **5.7 PARÁMETROS CONSIDERADOS EN UN PROCESO FOTOCATALITICO**

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de fotocatalisis y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes:

#### **5.7.1 pH**

La mayoría de estudios muestran que el pH tiene una notable incidencia en la degradación del compuesto orgánico, pudiéndose lograr mediante su ajuste una mayor velocidad de reacción y un mayor porcentaje de degradación, dado que

según la zona de pH donde se trabaje, se afectan las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto.

Dado a que no existen referencias en el tratamiento fotocatalítico para el indicador fenoltaleina, se buscaron referencias de pH para el fenol, ya que éste indicador es un derivado de él. Encontrándose que se logra una mejor degradación de los compuestos fenólicos bajo condiciones ácidas, específicamente, en valores de pH que se encuentren cercanos y por debajo del punto isoeléctrico del catalizador, lo que hace que esta última, sea una característica del catalizador importante de conocer.

En particular, se ha demostrado que la degradación de los nitrofenoles, se acelera en medio ácido. En un estudio sobre la remoción de 4-Nitrofenol, 2,4-Nitrofenol y 2,4,6 trinitrofenol se ha obtenido una degradación mayor en términos de DQO removida (Ksibi, Zemzemia y Boukchina, 2003). En otro estudio para el 4-Nitrofenol se mostró que a un pH de 10 fue necesario suministrar al menos 5,5mmol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para superar los porcentajes de degradación sobre TiO<sub>2</sub> obtenidos a pH 3 (50%) (Lee, Jung y Jeong, 2003).

Para el fenol, algunos derivados hidroxilados como el Catecol, Hidroquinona y Resorcinol y otros derivados como el Guayacol y 2-Clorofenol, las investigaciones coinciden en que a un pH = 3 y usando TiO<sub>2</sub> como catalizador se obtiene un porcentaje de degradación elevado (Leyva, *et al.* 1998).

Por otra parte, los resultados obtenidos al elevar el pH por encima de 9, muestran menores conversiones del contaminante y la coagulación de la suspensión de TiO<sub>2</sub>, lo que impide su posterior separación por filtrado. Lo anterior se atribuye a que cuando los valores de pH son elevados, la carga superficial del semiconductor es predominantemente negativa, lo que dificulta la adsorción de muchos intermediarios aromáticos hidroxilados ya que, probablemente, a ese pH dichos

compuestos existen como especies aniónicas y además se retarda la formación de radicales  $\text{OH}^\circ$ , por lo tanto la degradación fotocatalítica decrece (Molinari, *et al.* 2000).

En una investigación realizada por Salaices (2004) se desarrolló un modelo de reacción en series-paralelo para describir la degradación de fenol. Los cambios en el pH modificaron la importancia relativa de algunas etapas específicas del modelo, llevando a que en algunos casos, no se detectaran algunos de los intermediarios propuestos en el esquema general, como sucedió con el o-Dihidroxibenceno al cambiar el pH de 7 a 4. En general, se observó que un incremento en el pH reduce significativamente los parámetros cinéticos (Salaices, Serrano y Lasa, 2004).

### **5.7.2 Características del catalizador**

Sobre la superficie del semiconductor se da inicio al proceso fotocatalítico en si, lo que hace necesario estudiar en detalle los diferentes aspectos relacionados con éste (composición, estructura, superficie activa, modo de fabricación, entre otros) para poder encontrar sus características óptimas en un sistema en particular.

El  $\text{TiO}_2$  es una mezcla de las fases cristalinas anatasa:rutilo en proporción 80:20 en un 99.5 % de pureza, posee un área superficial de  $50 \pm 15 \text{ m}^2$  y un diámetro promedio de 21 nm. En solución se encuentra típicamente en agregados primarios de 0.1  $\mu\text{m}$  de diámetro. Las posiciones de las bandas de valencia y de conducción han sido calculadas en + 2.9 y -0.3 V, respectivamente, a pH = 0.

Las investigaciones se han centrado en evaluar los cambios en sus propiedades al realizar modificaciones a su estructura. Una de ellas puede ser el dopado con otro metal. Respecto a la forma de uso del catalizador, se han realizado estudios para la fotocatalisis de  $\text{TiO}_2$  suspendido y soportado. Cabe anotar que no se ha podido llegar a un acuerdo en cuanto a la dosis de catalizador óptima a utilizar cuando el

catalizador se encuentra suspendido, ya que los valores reportados en la literatura varían desde 0.15 a 2.5 g/L para los diferentes sistemas fotocatalíticos que utilizan Degussa P<sub>25</sub> (Fujishima, Rao y Tryk, 2000).

En los sistemas que trabajan con el TiO<sub>2</sub> inmovilizado, el parámetro a determinar es el espesor óptimo de la capa de catalizador. El área interfacial es proporcional al espesor del catalizador cuando la capa es porosa, lo que lleva a que la oxidación catalítica se favorecería con el aumento del espesor de la capa. Sin embargo, la resistencia interna a la transferencia de masa para las especies orgánicas y las fotogeneradas (par h<sup>+</sup>-e<sup>-</sup>), también se incrementa con el espesor, lo que aumenta la posibilidad de recombinación del par y reduce la eficiencia de degradación (Dingwang y Ray, 1999).

### **5.7.3 Intensidad de la radiación**

La radiación es la fuente de energía necesaria para iniciar el proceso fotocatalítico por lo que es indispensable establecer el valor adecuado de la longitud de onda a trabajar y la potencia emisiva con que se debe irradiar la solución para procurar un aprovechamiento óptimo de la energía suministrada. El dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferior a 400 nm, correspondiente al espectro ultravioleta y teniendo en cuenta que la distancia de penetración de los fotones dentro de las partículas de dióxido de titanio es mas corta cuanto menor es la longitud de onda (ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con mas fuerza), debido a esto el empleo de longitudes de onda mas corta generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por lo tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua (Garcés, 2003).

#### **5.7.4 Calidad del agua a tratar**

La presencia de turbidez, sólidos en suspensión y materia orgánica e inorgánica en el agua a tratar pueden restar eficiencia a la oxidación fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$ , la turbidez interfiere en la interacción de la luz ultravioleta y el catalizador, reduciendo la eficiencia de la reacción (Garcés, Mejía y Santamaría, 2004).

#### **5.7.5 Fotorreactor**

Los reactores fotocatalíticos pueden ser operados principalmente de las siguientes formas: i) el fotocatalizador puede estar inmovilizado, sobre un soporte fijo tal como fibra de vidrio, o en la pared del reactor y, ii) estar disperso en la fase acuosa. Los fotorreactores son generalmente cilindros con la lámpara coaxialmente ubicada en el centro o, de placas planas con la lámpara ubicada a una distancia fija sobre la superficie.

Los reactores fotocatalíticos pueden manejar altas tasas de flujo, lo cual permite un mejor contacto contaminante - partículas de fotocatalizador (Luck, 1997).

Algunos requisitos para los fotorreactores con el catalizador disperso en el agua residual son:

- Una apropiada fuente de fotones.
- Una óptima geometría y configuración del reactor para la eficiente interacción de los fotones con las partículas de fotocatalizador.
- La hidrodinámica del reactor debe ser compatible con la potencia y re-utilización del fotocatalizador.
- Si se introduce oxígeno o aire dentro del reactor, la fase gas debe estar bien dispersa para permitir una transferencia de masa eficiente.

## **6. METODOLOGÍA**

En el siguiente capítulo se describe el procedimiento desarrollado durante la investigación, el cual conllevó a cumplir con el objetivo general trazado. Cabe anotar que la metodología inicialmente planteada se modificó a lo largo del proceso, incluyendo nuevas actividades a ejecutar, ocasionadas por resultados no esperados en la mineralización de la fenoltaleína.

En el Anexo 1 se encuentran especificados todos los materiales, reactivos y equipos que se utilizaron en esta investigación.

### **6.1 MÉTODOS DE SEGUIMIENTO DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO**

El seguimiento de la eficiencia del proceso fotocatalítico se determinó a través de dos parámetros fundamentales: la degradación, que se evaluó midiendo la concentración del contaminante por colorimetría, y la mineralización usando la técnica de DQO.

Estos dos parámetros se escogieron por ser los más utilizados en el seguimiento de procesos fotocatalíticos para el tratamiento de colorantes presentes en aguas residuales industriales. Además, estas dos pruebas son prácticas, por ser rápidas, económicas y en especial porque los equipos que se requieren se encuentran disponibles en el laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria.

#### **6.1.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

La demanda química de oxígeno se define como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con una muestra bajo condiciones controladas. La

cantidad de oxidante consumida se expresa en términos de su equivalencia en oxígeno: mg/L O<sub>2</sub>. El método aplicado en esta investigación esta basado en el método colorimétrico de dicromato a reflujo cerrado de acuerdo a la norma Standard Methods Colorimétrico 5220-B /2000 (Tecnocientífica, 2006).

En este método los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en la muestra de agua se oxidan bajo condiciones de ácido crómico fuerte durante un periodo de digestión de dos horas a una temperatura de 150 °C en un reactor precalentado. Posteriormente, se deja enfriar la muestra hasta una temperatura ambiente (aproximadamente 20°C), para realizar la lectura de absorbancia a 600nm en el espectrofotómetro de haz simple (Foto 1). La lectura que reporta este equipo, se basa en el excedente de Cr<sup>+6</sup> que no ha sido oxidado por la materia orgánica o inorgánica (Tecnocientífica, 2006).

Para hallar la DQO en mg/LO<sub>2</sub> (en cada muestra) a partir del valor de absorbancia medida a 600nm, se aplicó la siguiente ecuación lineal obtenida de la curva de calibración (Anexo 2).

$$X = \frac{Y - 1.3109 * 10^{-3}}{3.9674 * 10^{-4}}$$

Donde  
Y: Absorbancia  
X: DQO mg/l O<sub>2</sub>



**Foto 1.** Espectrofotómetro de haz simple (HACH DR/2010)

### 6.1.2 Color

Este parámetro fue asociado a la degradación de la fenoltaleina porque durante el proceso fotocatalítico, el contaminante sufre una transformación de moléculas complejas a moléculas intermediarias o simples, lo que ocasiona una disminución del color tanto en las muestras sintéticas como en los desechos analizados.

Gran cantidad de iones orgánicos e inorgánicos en disolución acuosa absorben suficiente energía radiante en la región del visible lo que permite su determinación por el método espectrofotométrico, incluso en muy bajas concentraciones. Por lo anterior, para la medida de color se utilizó este método, el cual es el más empleado en análisis colorimétricos<sup>4</sup> y se basa en la ley de la espectrofotometría<sup>5</sup> (Ayres, 1970).

Para determinar la concentración de la fenoltaleina en cada muestra se utilizó la Ley de Beer<sup>6</sup>, por consiguiente, primero se estableció la longitud de onda ( $\lambda$ ), en la cual esta sustancia presentaba la máxima absorbancia y después se realizó una curva de calibración.

- *Determinación de la longitud de onda:* en el espectrofotómetro se leyó la absorbancia de disoluciones con diferentes concentraciones de fenoltaleina: 1, 10 y 50 ppm, en un rango de 450 – 600 nm, y se escogió la longitud de onda donde se presentó la máxima absorción de las muestras, la cual fue de 550nm.
- *Curva de calibración:* después de determinar la longitud de onda donde se presenta la máxima absorbancia, se elaboró una curva de calibración, utilizando el método de representación gráfica de absorbancia vs.

---

<sup>4</sup> **Colorimetría:** se emplea para designar la medida de la fracción de "luz blanca" de una lámpara incandescente que pasa a través de un medio líquido o en disolución.

<sup>5</sup> En **espectrofotometría**, la energía que incide sobre la muestra es una radiación monocromática (energía radiante de una sola longitud de onda).

<sup>6</sup> La **Ley de Beer**, describe la variación de la absorbancia con la concentración de la sustancia que absorbe, ya que la absorptividad molar y el ancho de la celda permanecen constante.

concentración, para tal fin se midió en el espectrofotómetro la absorbancia a 550nm, a una serie de patrones con concentraciones diferentes de fenoltaleina: 0, 5, 10, 30, 50 y 80 ppm, para determinar la función matemática que describiera la variación de la absorbancia con respecto a la concentración de la fenoltaleina en el medio analizado. En el anexo 3, se graficaron los valores de absorbancia obtenidos frente a la concentración correspondiente, demostrando que el sistema se comporta según la Ley de Beer (Ayres, 1970).

La ecuación de la línea recta encontrada es:  $Y = 0.0407X - 0.01098$ , con una correlación de 0.9897.

Además de los anteriores factores, cuando se tiene un sistema coloreado es preciso tener en cuenta otros adicionales, para esta investigación se tuvieron en cuenta los siguientes:

- a. *Efecto del pH*: dado que la variación del pH afecta el valor de absorbancia en medidas colorimétricas (Catalina y Bruna, 1997), para realizar el análisis de color en cada muestra se debió ajustar el pH a un valor fijo.
- b. *Efecto del tiempo*: algunas especies coloreadas experimentan “desvanecimientos” debidos a la descomposición por la luz, por el calor o por el reposo (Skoog, 1994). Por lo tanto la medición de color en cada muestra se hizo en forma inmediata.
- c. *Efecto de sustancias o partículas extrañas*: estas no deben impedir la reacción de formación de color, ni dar otro análogo (espectro de absorción), para evitar estas interferencias las pruebas siempre se realizaron con la celda libre de impurezas.
- d. *Precisión del método*: se hicieron medidas repetidas de cada muestra para asegurar la precisión del método.

### 6.1.2.1 pH

A pesar de las referencias encontradas, donde se demuestra que la fotocatalisis es más eficiente en medio ácido, se decidió mantener el proceso a un pH básico, por las siguientes razones:

- a. Aunque algunos desechos presentan un pH ácido, aproximadamente de 5 unidades, ocasionado por la aparición de hongos en el transcurso del tiempo de su acumulación, la mayoría de ellos son de carácter básico (7 a 12 unidades) y no sería práctico, ni viable económicamente volverlos ácidos para introducirlos al reactor. Además, para hacer la medición de color en cada muestra se debía ajustar el pH a 9.2 unidades, por la coloración violeta que presenta la fenoltaleina en el rango de pH de 8 a 10 unidades, ya que a pH ácidos el indicador es incoloro, lo que imposibilitaría realizar un seguimiento de la degradación por la técnica de colorimetría.
- b. Porque como se mencionó anteriormente este parámetro afecta el valor de absorbancia, y esto se corroboró realizando mediciones de absorbancia a diferentes pH con una determinada concentración de fenoltaleina, generándose una variación importante en la lectura de color.

Por lo anterior, el pH se mantuvo constante en el reactor y en cada prueba de color a un valor fijo de 9.2 unidades.

El ajuste de pH se realizó con soluciones de concentración 1N de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se determinó con un pHmetro Metrohm 744 (Foto 2), el cual se calibró con unas disoluciones patrón de pH conocido, que se utilizan de referencia, para tener mediciones con bastante exactitud.



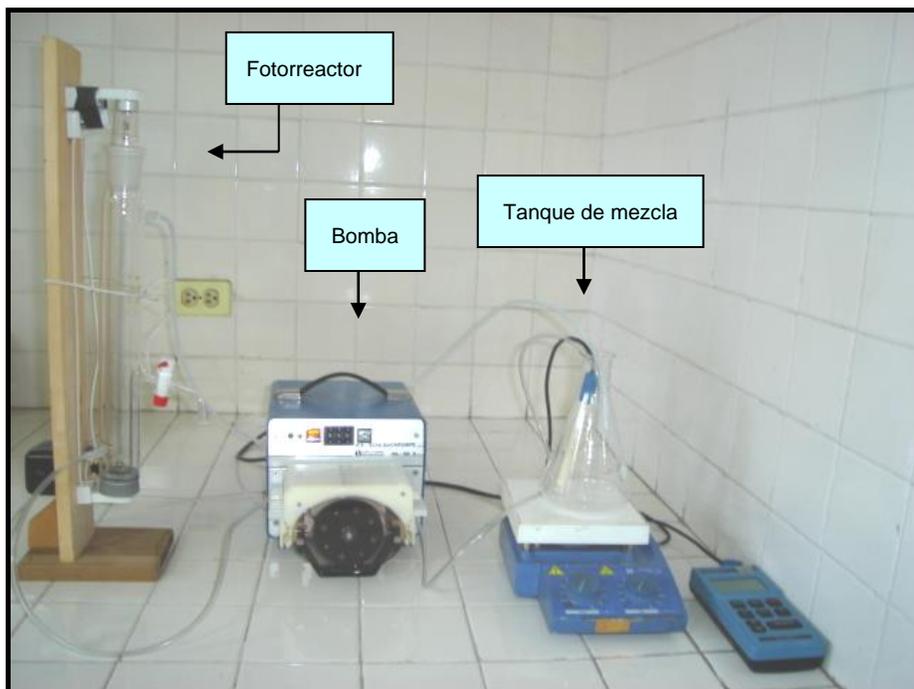
Foto 2. pHmetro Metrohm 744

## 6.2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA FOTOCATALÍTICO UTILIZADO

El sistema usado en la experimentación es un fotoreactor tipo Batch o por lotes (Anexo 4), con recirculación de la muestra y una agitación continua dentro del tanque de mezcla (zona de homogenización), y consta de:

- Un fotoreactor elaborado en pirex, con dos orificios (entrada y salida), sellado herméticamente con esmerilado en la parte superior y con un tapón de caucho en la parte inferior.
- Una lámpara de luz ultravioleta, con tubo de baja presión de mercurio, una longitud de onda de 254 nm, 15 Watts de potencia y 45 cm de largo.
- Una zona de homogenización que consta de un recipiente (erlenmeyer) en pirex de 500mL de capacidad y un magneto con recubrimiento de teflón para agitación.
- Una bomba con funcionamiento peristáltico para la recirculación.
- Mangueras de material plástico transparente que conectan el sistema pero que no reaccionan con él.
- Tubo en PVC y caja en triplex para aislar el fotoreactor.

- Conexiones hidráulicas y eléctricas necesarias para el funcionamiento del proceso.



**Foto 3.** Montaje experimental del sistema Fotocatalítico

### Lámpara UV

En este caso el tiempo de irradiación está limitado por la lámpara de baja presión de mercurio, ya que por recomendación del fabricante ésta sólo puede mantenerse encendida de forma continua por espacio de ocho horas.

La longitud de onda de 254 nm, se seleccionó por dos razones importantes: la primera, porque el dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm (correspondiente al espectro ultravioleta), y la segunda, por los costos que implicaría adquirir una lámpara de menor longitud de onda ( $\lambda$ ), con la cual posiblemente se obtendría una mejor eficiencia, como lo mencionan Garcés, Mejía y Santamaría en un artículo de la revista Lasallista.

### 6.3 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS DESECHOS

En la caracterización fisicoquímica de los desechos (Foto 4) se determinó: volumen, cantidad inicial de materia orgánica mediante el ensayo de DQO, intensidad del color y pH, estas condiciones sirvieron como referencia para la preparación de las muestras sintéticas con las cuales se estandarizó el proceso.

Para realizar estas pruebas algunos de los desechos se filtraron por las partículas en suspensión que presentaban, en su mayoría hongos, los cuales podrían interferir en los análisis.



**Foto 4.** Desechos con presencia de Fenoltaleína

En la tabla 3 se observa, la existencia de un desecho proveniente de los laboratorios de Química de la Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, y desechos del laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Facultad de Ingeniería Civil. En el caso de esta última facultad, se ha dado una acumulación de desechos porque hasta el momento no se había realizado ninguna investigación para el tratamiento adecuado de ellos.

La referencia que se cita en la tabla 3, es tomada de la clasificación y segregación que realizó el grupo de investigación GIRP a todos los desechos generados en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Facultad de Ingeniería Civil.

**Tabla 3.** Características de los desechos con presencia de fenoltaleina

Referencia	Semestre	Desecho	Volumen (mL)	pH (unidades)	Fenoltaleina (ppm)	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )
LA 3	II	Estandarización de NaOH	281	9.20	4,10	892.7
LA 3	I	Estandarización de NaOH	1032	4.02	4,10	857.1
LA 5	II	Estandarización de NaOH	444	8.80	4,15	1078.0
LA 5	I	Estandarización de NaOH	772	12.49	4,42	1156.3
LA 5	I	Titulación Ácido Acético	1012	5.40	4,66	998.6
LA 4	II	Curva de Titulación	412	4.84	4,30	592.8
LS 4	II	Valoración CO <sub>2</sub> libre	148	7.85	3,20	765.3
Química	II	Ácido acético, Fenoltaleina, NaOH	458	6.04	3,40	629.2

Fuente: Elaboración propia

I: Primer semestre de 2006

II: Segundo semestre de 2005

LA 3: Laboratorio de química analítica, práctica 3

LA 5: Laboratorio de química analítica, práctica 5

LA 4: Laboratorio de química analítica, práctica 4

LS 4: Laboratorio de química sanitaria, práctica 4

## 6.4 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las condiciones optimizadas en el tratamiento fotocatalítico fueron:

- Cantidad de catalizador (TiO<sub>2</sub>).
- Cantidad de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- Tiempo de exposición del desecho a la luz UV.

Sin embargo, antes de optimizar estas condiciones se consideraron unos factores adicionales importantes dentro del sistema: El tipo de material de la manguera, su diámetro (por los orificios de entrada y salida de la bomba) y la resistencia, ya que el comportamiento de la bomba (peristáltico) ejercía una fricción sobre la manguera que producía su rompimiento, interrumpiendo el proceso, que debía durar ocho horas. Por lo anterior, se realizaron experimentos con los siguientes tipos de mangueras:

- *Manguera de látex*: Esta reaccionó con la mezcla, al desprender sustancias extrañas por el calor que le produjo la fricción dentro de la bomba.
- *Manguera de silicona*: No tuvo la resistencia esperada y se rompió al poco tiempo de realizar el montaje.
- *Manguera de caucho negro*: Fue resistente a las ocho horas, pero presentó el mismo inconveniente que la de Látex.
- *Manguera de plástico transparente*: Esta cumplió con la resistencia esperada, y no presentó ninguna reacción. Se le realizaron uniones con una manguera de silicona, ya que el diámetro no era igual al de los orificios de entrada y salida de la bomba. Este fue el material escogido para el resto de conexiones del sistema.

Establecido el tipo de manguera, se inició la optimización de las condiciones del proceso, con el diseño inicial establecido (Tabla 4), sin embargo solo el primer ensayo de este diseño fue realizado, porque los resultados obtenidos con este no fueron los esperados, lo que llevo a modificar las condiciones establecidas inicialmente, experimentando con otras que fueran acordes a los resultados que se iban obteniendo en cada uno de los ensayos, por esta razón surgió otro diseño inicial, y sus respectivas condiciones se describen en la tabla 5, cabe anotar que cada uno de estos ensayo se realizó por duplicado.

**Tabla 4.** Diseño inicial de la investigación

TiO <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Tiempo exposición UV
100	420	8 horas
	1300	
	2600	
300	420	
	1300	
	2300	
500	420	
	1300	
	2600	
1000	420	
	1300	
	2600	

**Tabla 5.** Ensayos Preliminares

Ensayo	TiO <sub>2</sub> (ppm)	Fenoltaleina (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)
1	100	15	420
2	100	12	300
3	100	10	600
4	100	15	800
5	300	1.0	1600

Fuente: Elaboración propia

Al analizar los resultados de la DQO de los ensayos de la tabla 5, se observaron fluctuaciones bastante inusuales, debido a interferencias con esta lectura que se discutirán más adelante. Por esta razón, se realizaron adicionalmente ensayos: sin recirculación y un blanco (donde se cargó el reactor sin fenoltaleina), para descartar algún tipo de contaminación en el proceso que estuviera afectando la DQO. Por este inconveniente, el tratamiento fotocatalítico no se logró optimizar con estas condiciones, por lo que se propuso un diseño final (Tabla 6) con condiciones de catalizador y agente oxidante, tomadas del diseño inicial, y con una concentración constante de contaminante, la cual corresponde al promedio de concentraciones de fenoltaleina que presentan los desechos, considerando la posibilidad de mejorar de esta manera la eficiencia del proceso.

**Tabla 6.** Diseño final de la investigación

Concentración de Catalizador (ppm)	Peróxido de Hidrógeno (ppm)
500	0
	600
	1300
	2600
1000	0
	600
	1300
	2600

Fuente: Elaboración propia

En todos los ensayos finales (realizados por duplicado) se prepararon muestras sintéticas con agua destilada y una concentración de 4 ppm de fenoltaleina, a un pH de 9.2 unidades y con un tiempo de exposición de ocho horas de radiación UV.

## 6.5 PROCEDIMIENTO

### 6.5.1 Carga y corrida experimental

El reactor se cargó de la siguiente manera:

- Se midieron 520 mL de agua destilada en el recipiente homogenizador.
- Se adicionaron 0.7mL de fenoltaleina (4 ppm).
- Se agitó la mezcla durante 5 minutos.
- Se tomó una muestra inicial para medir color y DQO.
- Se adicionó el catalizador dióxido de titanio, y posteriormente el peroxido de hidrógeno.
- Se ajustó el pH de la mezcla a 9.2 unidades y se le hizo un ajuste continuo en el reactor.
- Se inició el proceso encendiendo la lámpara ultravioleta y recirculando la mezcla.

### 6.5.2 Seguimiento del proceso

- Se tomaron muestras de 50 mL cada dos horas.
- Cada muestra se centrifugó durante 20 minutos.

- Se realizaron pruebas de DQO y Color a cada muestra.
- Para la prueba de DQO se tomaron 2.5 mL de la muestra original en un tubo de digestión, se adicionaron 1.5 mL de solución digestora y 3.5 mL de reactivo ácido sulfúrico – sulfato de plata, se taparon los tubos y cuidadosamente se agitó por inversión; se colocó en el digestor a 150 °C por dos horas, previo calentamiento por 20 minutos a esa misma temperatura, adicionalmente se preparó un blanco de reactivos con agua destilada. Para finalizar se enfriaron las muestras y el blanco, se calibró el equipo con el blanco  $\lambda = 600\text{nm}$ , se leyó la absorbancia y se halló la concentración en mg/L de  $\text{O}_2$  en la curva de calibración.
- Para la prueba de color (con la muestra libre de partículas de  $\text{TiO}_2$ ) se ajustó el pH a 9.2 unidades con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaOH}$  1N y se leyó la absorbancia en el espectrofotómetro a 550nm de longitud de onda.
- Después de cada experimento se lavó el reactor y las mangueras con una solución de ácido sulfúrico diluido.

## 6.6 APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO FOTOCATALITICO A LOS DESECHOS

Una vez elegidas las condiciones más adecuadas de catalizador y peróxido de hidrógeno en el proceso de optimización, se eligieron los desechos que se generan en mayor cantidad de volumen en el laboratorio (para realizar cada ensayo por duplicado) y se aplicó este tratamiento durante un tiempo de ocho horas de exposición UV.

## **7. ANÁLISIS DE RESULTADOS**

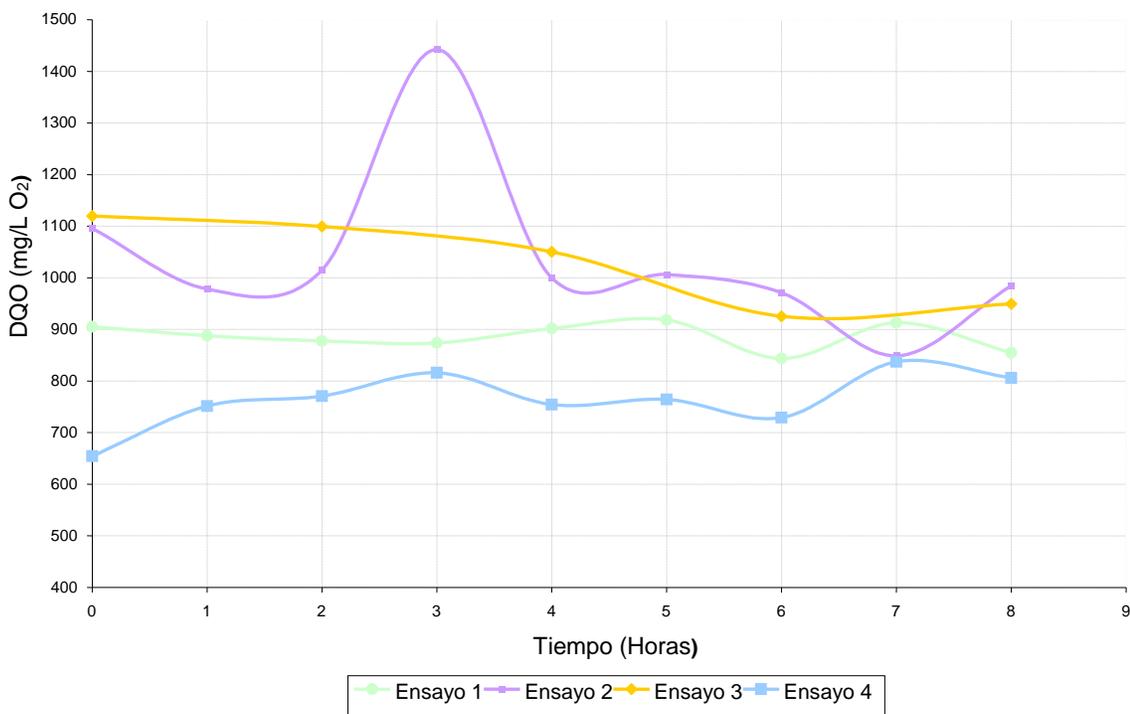
En este capítulo se presentan los análisis de los resultados obtenidos en los ensayos realizados en esta investigación.

### **7.1 ANÁLISIS DE ENSAYOS PRELIMINARES**

Las condiciones de los ensayos preliminares se reportan en la Tabla 5, y en ella se observa que se utilizó una concentración constante de catalizador de 100 ppm, siendo ésta la más baja utilizada, en comparación con la de los ensayos finales, excepto el ensayo 5, porque este se realizó con la mínima concentración del contaminante, se incrementó la del catalizador y la del agente oxidante, con el fin de observar el comportamiento de la DQO, con esta cantidad de fenoltaleina.

Los resultados de DQO y Color obtenidos se encuentran en el Anexo 5 y en la figura 7 se grafican los de la DQO, donde se observa una gran diferencia en las curvas de cada ensayo, debido a que cada uno de estos se realizó con condiciones de operación diferentes.

Figura 7. Variación DQO (mg/L O<sub>2</sub>) Ensayos Preliminares



- El primer ensayo, realizado con 20 ppm de fenoltaleina y 420 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no muestra una buena eficiencia en el proceso, debido a que la DQO presentó fluctuaciones y la mineralización del contaminante fue demasiado baja (5.56%). Cabe anotar que los desechos del laboratorio no tienen una concentración tan alta de fenoltaleina, sin embargo, se realizó con 20 ppm, considerando la posibilidad que el proceso removiera mayor cantidad de materia orgánica al aplicar el tratamiento a los desechos con menor concentración del contaminante.
- En el ensayo 2, se disminuyó la cantidad del contaminante (12 ppm) y la del peróxido de hidrógeno (300 ppm), pero como se observa en la figura 7, éste fue el que presentó mayores fluctuaciones y reportó un pico máximo en la tercera hora, obteniéndose con estas condiciones una mineralización del 10.78%.

- En el ensayo 3, utilizando 10 ppm de fenoltaleina y 600 ppm de peróxido de hidrógeno, se observó una leve disminución en la medición del parámetro de la DQO, sin embargo, las fluctuaciones que se presentaron no se evidencian claramente, porque en este ensayo a diferencia de los demás, el análisis de DQO se realizó cada dos horas. Al persistir las fluctuaciones en los ensayos, se consideró la posibilidad que el peróxido de hidrógeno las ocasionaba, interfiriendo en la prueba de DQO, por lo que se realizó una prueba adicional en el ensayo 4. Este ensayo se realizó conociendo de antemano que el peróxido de hidrógeno es un agente oxidante fuerte (Paradowska, 2004) y que al estar presente en los ensayos de DQO, este parámetro no aumenta su valor sino que al contrario lo disminuye, entonces, a mayor cantidad de peróxido de hidrógeno, la DQO debería ser menor, sin embargo alguna literatura consultada sugiere retirar el peróxido de la muestra antes de realizar la prueba de DQO, con el fin de obtener un valor de DQO real.

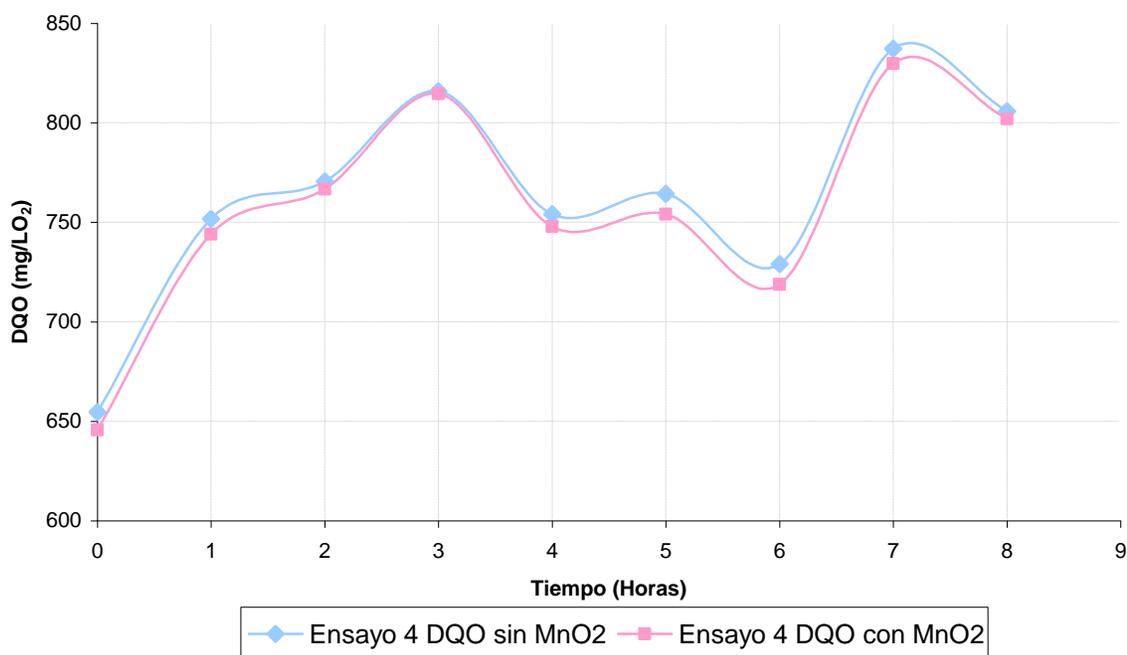
Es el caso de un estudio realizado para la degradación de un insecticida mediante reacción de foto-Fenton, utilizando concentraciones de ion ferroso y peróxido de hidrógeno, siendo el  $H_2O_2$  el factor determinante del grado de mineralización del insecticida, por ser el catalizador en la reacción.

Una de las pruebas de seguimiento de la degradación del insecticida, era la DQO, y esta era afectada por la presencia del  $H_2O_2$ , el cual le producía una importante disminución, lo que conllevó a retirar el peróxido de hidrógeno, antes de realizar la prueba de DQO, para esto, adicionaron bisulfito de sodio (como reductor), para eliminar interferencia del  $H_2O_2$ . Sin embargo, cabe anotar, que un exceso mínimo de este reductor, aumentaba el valor de la DQO, sobrepasando el de la muestra inicial (Segura, Mansilla y Zaror, 2006).

- En el ensayo 4, usando 15 ppm de fenoltaleina y 3 mL de peróxido de hidrógeno, se trató de eliminar la posible interferencia que genera el peróxido de hidrógeno a la prueba de DQO, adicionando 0.5g de Dióxido de manganeso

( $\text{MnO}_2$ ) por cada 10mL de muestra y por cada mililitro por litro de peróxido agregado en el ensayo (Garcés, 2003). Esta prueba auxiliar se realizó cada hora simultáneamente con otra sin la utilización de  $\text{MnO}_2$ , con el fin de compararlas. No obstante, como se observa en la figura 8, los resultados obtenidos con y sin  $\text{MnO}_2$ , fueron similares, por lo que se descartó que el  $\text{MnO}_2$  eliminara la posible interferencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la prueba de DQO, siendo innecesario utilizar el  $\text{MnO}_2$  en los ensayos posteriores.

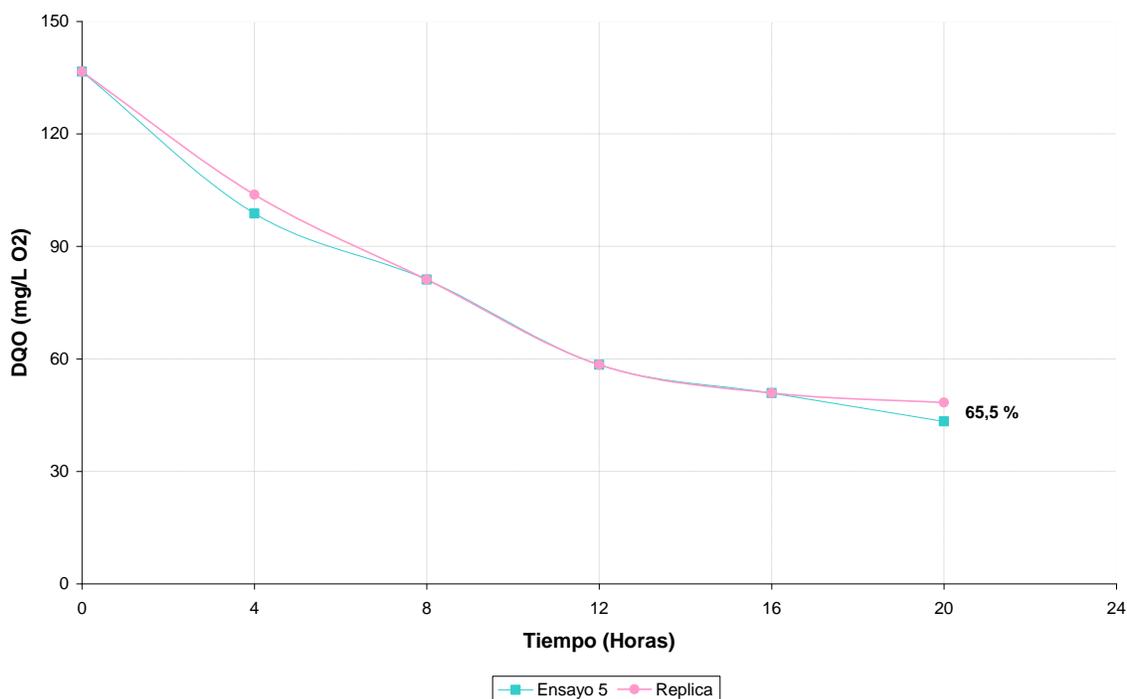
Figura 8. Ensayo Preliminar 4 DQO ( $\text{mg/L O}_2$ ) con y sin  $\text{MnO}_2$



- En el ensayo 5, se cargó el reactor con la mínima concentración de fenoltaleina (1 ppm), se realizó el proceso durante dos días y medio (20 horas en total), por lapsos de ocho horas continuas diarias y se hizo un seguimiento de la mineralización cada cuatro horas. Como se observa en la figura 9, no se presentan fluctuaciones con los resultados obtenidos, posiblemente por el amplio espacio de tiempo entre los análisis y la remoción de materia orgánica

es mínima (65.5%) a pesar de exponer esta baja concentración a un proceso oxidativo tan eficiente como el fotocatalítico, lo que llevó a suponer que una contaminación estaba afectando la DQO.

Figura 9. Variación DQO Ensayo Preliminar 5



Es importante resaltar que para estos ensayos preliminares el proceso mostró una buena eficiencia para la degradación de la fenoltaleina, en más del 50%, lo que llevó a considerar que con respecto al rompimiento de las moléculas, el tratamiento fotocatalítico era adecuado para los desechos con presencia de fenoltaleina y que el inconveniente que se presentaba era específico de la prueba de DQO, el cual se explicará más adelante.

Después de observar el comportamiento de la mineralización en los ensayos anteriores y descartar que el MnO<sub>2</sub> eliminara la posible interferencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la

prueba de DQO, se consideró una contaminación en el sistema como otra posible causa de las fluctuaciones, por lo que se realizaron dos ensayos:

- *Ensayo sin recirculación:* Las condiciones de este ensayo fueron 6 ppm de fenoltaleina, 330 ppm de peróxido de hidrógeno y 100 ppm de dióxido de titanio, esta mezcla no fue recirculada en el sistema y se realizó el seguimiento del proceso cada dos horas durante ocho horas.

Los resultados de la prueba de DQO que se obtuvieron, mostraron las mismas variaciones de los ensayos anteriores, por lo tanto no fue posible demostrar la interferencia de un contaminante externo (ver Anexo 4, Tabla 33).

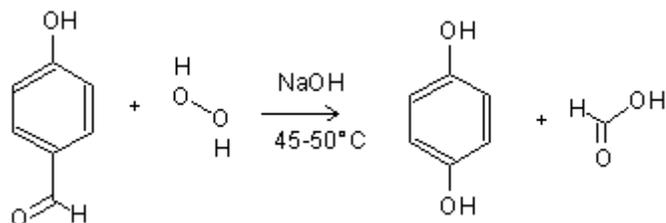
Cabe resaltar, que al no recircular la mezcla, esta no era agitada, y se ocasionaba una precipitación del catalizador, lo que posiblemente disminuía la eficiencia del proceso fotocatalítico.

- *Ensayo sin fenoltaleina o blanco:* Para este ensayo con recirculación, el reactor se cargó sin fenoltaleina, es decir, solo con agua destilada, con 100 ppm de catalizador y 330 ppm de peróxido de hidrógeno. Los datos obtenidos mostraron que el proceso generaba remoción de materia orgánica sin presentar fluctuaciones en la mezcla que se estaba tratando y también que no existía ninguna contaminación en el sistema, llevando con ello a considerar que la interferencia presentada en el ensayo de DQO se originaba al incluir al sistema el indicador fenoltaleina (ver Anexo 4, Tabla 34).

### **7.1.1 Interferencias en la Prueba de DQO**

Al demostrar que el proceso generó remoción de materia orgánica usando el blanco, pero que en el momento de tratar la fenoltaleina se presentaban fluctuaciones en la DQO, la investigación se encaminó a la búsqueda de explicaciones, que justificaran estas variaciones en la prueba de DQO, encontrando en la Reacción de Dakin una posible respuesta al comportamiento de esta prueba.

**7.1.1.1 Reacción de Dakin:** un compuesto orgánico, sometido a altas temperaturas, en presencia de peróxido de hidrógeno y en un medio básico, genera hidroquinonas (Dakin, 1909). Como se observa en la reacción 16:



(16) Reacción de Dakin

#### 7.1.1.2 Reacción de Dakin en la fenoltaleina

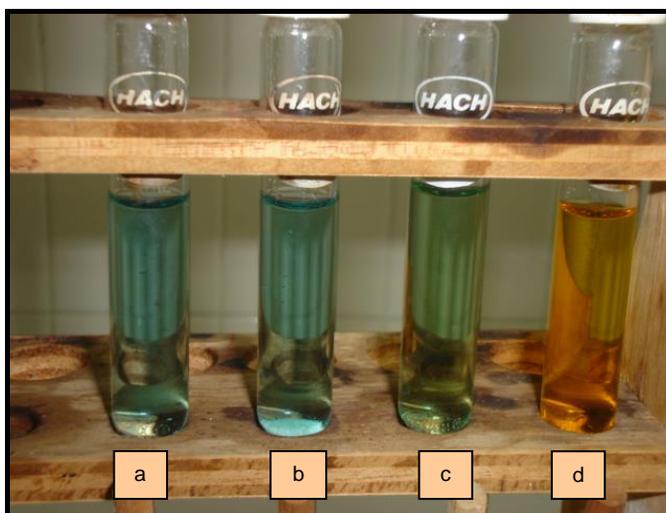
La fenoltaleina sufre la reacción de Dakin cuando se trata en solución alcalina, con peróxido de hidrógeno y en ella se forman ácido ftálico e hidroquinona (Kirk y Othemer, 1962), estas especies menos complejas, también pueden ser formadas por el rompimiento que sufre la molécula de fenoltaleina en el proceso.

Lo anterior, es explicable porque las condiciones en las que se encontraba sometida la fenoltaleina en el tratamiento fotocatalítico, eran similares a las que cita Dakin, para la generación de hidroquinonas. Estas condiciones en el tratamiento eran: pH básico de 9.2 unidades, una alta temperatura constante de 36°C proporcionada por la luz UV, y la presencia de peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, la posible reacción que se generaba en el proceso, la representa la reacción 17.



orgánica), y el inconveniente de la posible presencia de las hidroquinonas en el tratamiento fotocatalítico, se daba porque, como se describe anteriormente, estas especies son reductoras de metales, por lo tanto, es probable que estuvieran reduciendo el estado de oxidación del cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ) a cromo trivalente ( $\text{Cr}^{+3}$ ), incluso a divalente ( $\text{Cr}^{+2}$ ), provocando un aumento en la lectura de la DQO, evidenciado en las fluctuaciones que presentaba esta prueba durante el proceso.

Estas posibles reducciones se observaron inicialmente en el color que presentaban las muestras en la prueba de DQO (Foto 5), variando de verde claro (muestra inicial) a verde oscuro o verde azulado, colores característicos del  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Cr}^{+2}$  respectivamente. Este cambio en el color no era el esperado, ya que generalmente después de un tratamiento de mineralización, el color que presentan las muestras en la prueba de DQO varía de verde a anaranjado.



**Foto 5.** Comportamiento del color en las pruebas de DQO  
**a.** muestra 4 hora; **b.** muestra 2 hora; **c.** muestra inicial; **d.** blanco

Por lo anterior, se consideró que probablemente la prueba de DQO no era representativa para el seguimiento de la mineralización, lo que llevó a una

demostración experimental de la posible presencia de hidroquinonas en el proceso.

### 7.1.3 Demostración experimental de la posible generación de Hidroquinonas en el tratamiento fotocatalítico

Se realizaron dos pruebas como actividades adicionales de la metodología planteada inicialmente: Pruebas cualitativas con  $\text{FeCl}_3$  (cloruro férrico) y  $\text{KMnO}_4$  (permanganato de potasio), y pruebas de espectroscopia UV, para demostrar experimentalmente, la posible generación de hidroquinonas en el proceso.

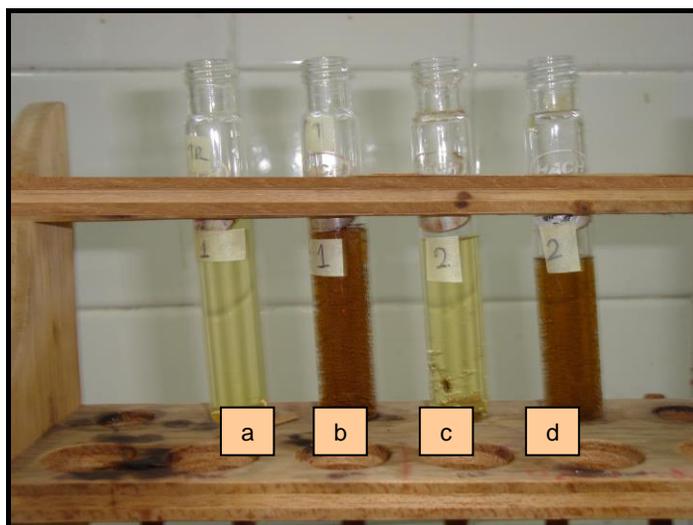
#### 7.1.3.1 Pruebas Cualitativas

Para la identificación de grupos funcionales orgánicos, en este caso la hidroquinona, existe la posibilidad de disponer de una serie de reacciones que permitan caracterizarlos.

**$\text{FeCl}_3$ :** En esta prueba la mayor parte de los fenoles dan disoluciones vivamente coloreadas (azul, verde, violeta, etc.), aunque algunos fenoles no dan coloración como la hidroquinona, ya que se oxidan con el reactivo a quinona (Shriner, Fuson y Curtin, 1966). Por lo tanto, al realizar esta prueba, la solución debía conservar el color inicial del  $\text{FeCl}_3$ , para considerarla positiva y como se puede observar en la foto 6 esto ocurrió en todas las pruebas de los ensayos finales.

**$\text{KMnO}_4$ :** El permanganato es usado para diferenciar alcoholes sencillos de tipo primario, secundario y terciario. Los fenoles reducen esta solución y sufren una oxidación a quinonas. La prueba positiva para este tipo de compuestos, lo indica una decoloración en la solución, sin embargo ésta decoloración de sólo una o dos gotas no siempre puede aceptarse como prueba positiva (Shriner, Fuson y Curtin, 1966). Por este motivo, y sumado a que el permanganato de potasio es un compuesto demasiado inestable y que podría estar reaccionando con el peróxido

de hidrógeno, se desechó esta prueba como válida para la investigación, aunque fue aplicada a todas las pruebas del diseño final de experimentos, dando siempre positiva (Foto 6).



**Foto 6.** Pruebas cualitativas con  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{KMnO}_4$

- a.** Prueba con  $\text{FeCl}_3$ , Hora 1, **b.** Prueba con  $\text{KMnO}_4$ , Hora 1  
**c.** Prueba con  $\text{FeCl}_3$ , Hora 2, **d.** Prueba con  $\text{KMnO}_4$ , Hora 2

### 7.1.3.2 Pruebas con Espectroscopia Ultravioleta /Visible (UV)

La absorción de radiación UV ó visible proviene de la excitación de los electrones enlazantes y como consecuencia, las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces que existen en las especies en estudio, de esta manera se pueden identificar grupos funcionales de una molécula, además de la determinación de compuestos que contienen grupos absorbentes.

La clasificación de estos grupos absorbentes se divide en tres especies:

- Electrones  $\pi$ ,  $\sigma$  y  $n$  (para moléculas orgánicas).
- Electrones  $f$  y  $d$ .
- Electrones de transferencia de carga.

Todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética, ya que todos contienen electrones de valencia que pueden ser excitados a niveles superiores de energía (Skoog, 1994).

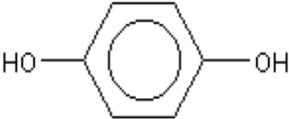
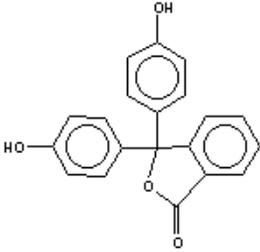
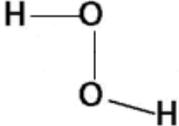
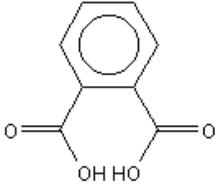
Por lo anterior, se utilizó esta prueba para identificar la posible presencia de hidroquinonas en el proceso, usando el espectrofotómetro de UV Bis Intralab dms100 del departamento de Química de la Universidad del Cauca (Foto 7).



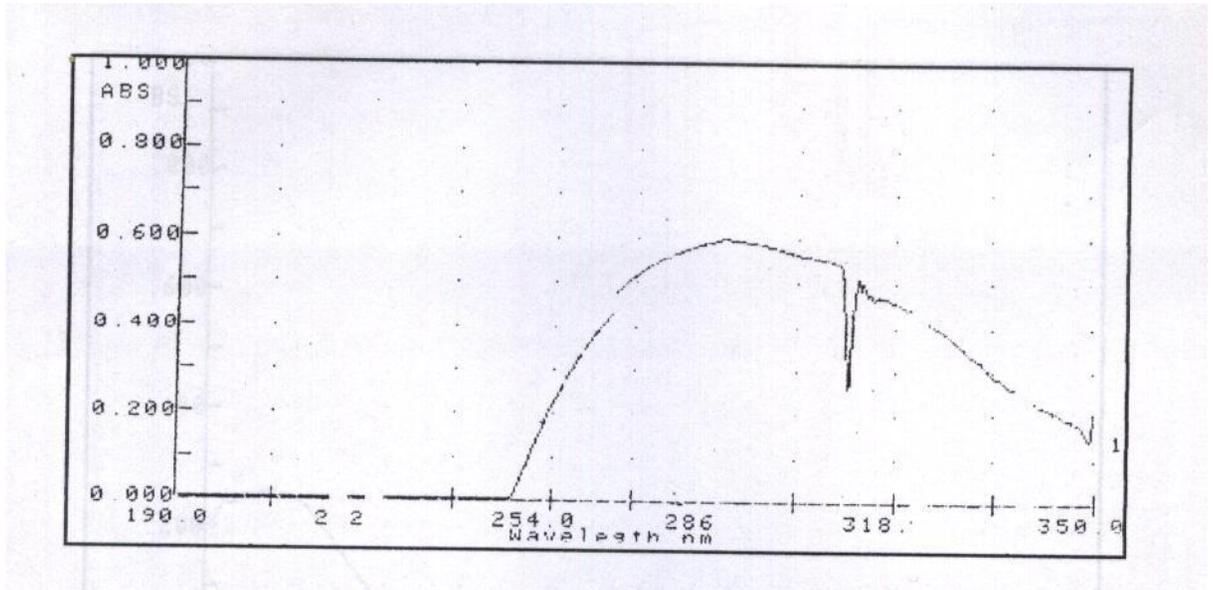
**Foto 7.** Espectrofotómetro UV Bis Intralab dms100

Como primera medida se corroboraron experimentalmente los picos de la hidroquinona, fenoltaleina, peróxido de hidrógeno y ácido ftálico, que se reportan en la literatura (Tabla 7; Figuras 10, 11, 12, 13, 14, 15 y Anexo 6).

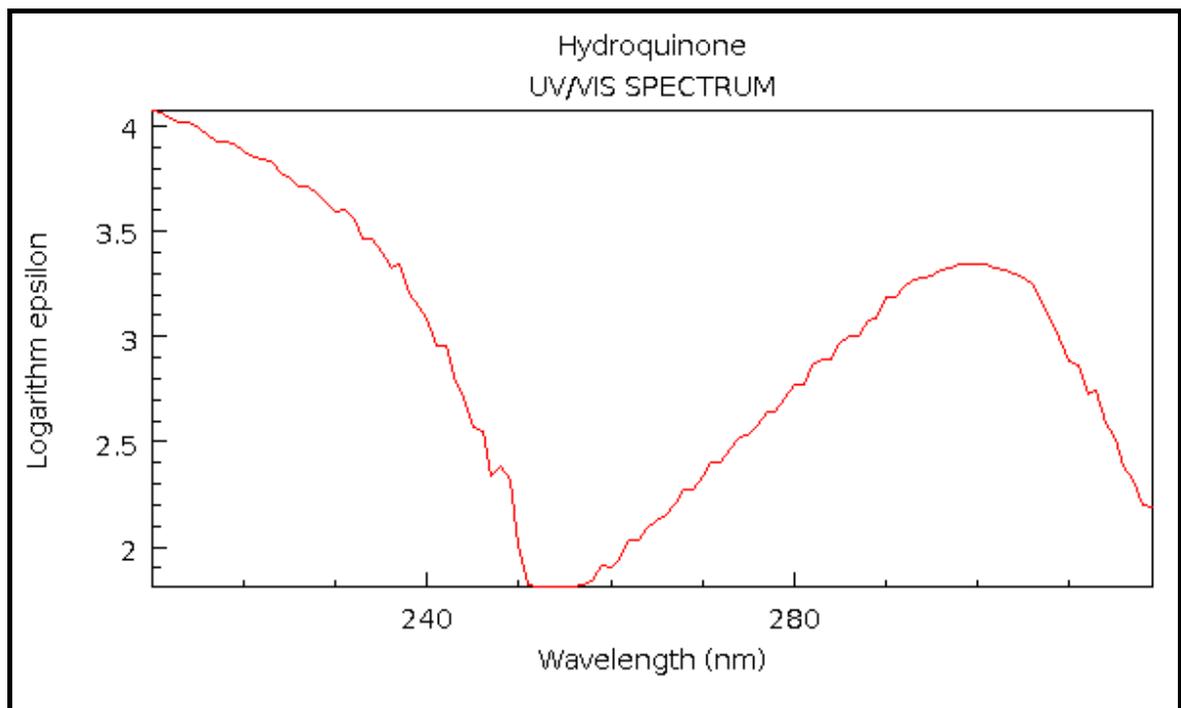
**Tabla 7.** Descripción general de los compuestos estudiados en las Pruebas Ultravioleta

Compuesto	Longitud de onda (experimental)	Longitud de onda (teórica)	Estructura y fórmula molecular
Hidroquinona	287 nm	287 nm	 $C_6H_6O_2$
Fenoltaleina	228 nm	No se reporta	 $C_{20}H_{14}O_4$
Peróxido de hidrógeno	194 nm	No se reporta	 $H_2O_2$
Ácido ftálico	279 nm	279 nm	 $C_8H_6O_4$

- **Hidroquinona**



**Figura 10.** Espectro experimental Hidroquinona (287nm)



**Figura. 11** Espectro teórico Hidroquinona (287nm)

- **Fenolftaleina**

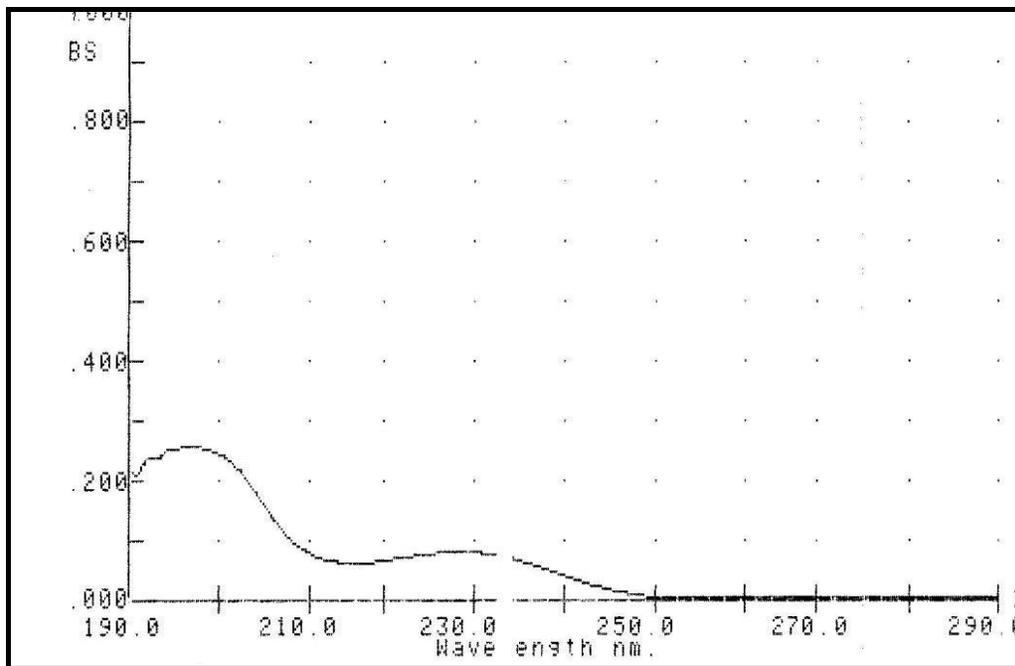


Figura. 12 Espectro experimental Fenolftaleina (228 nm)

- **Peróxido de hidrógeno**

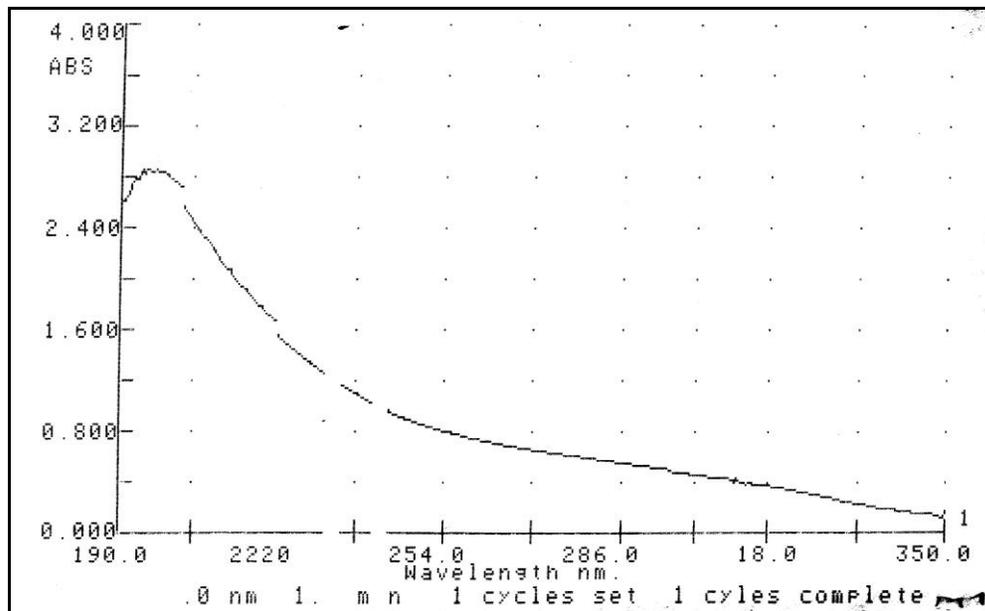
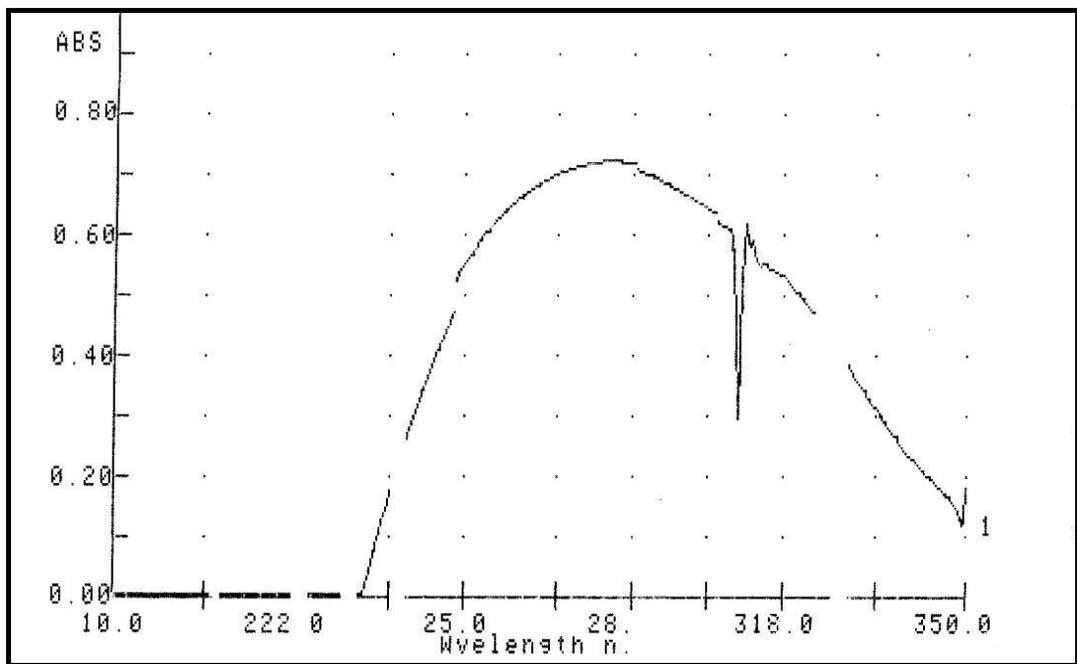
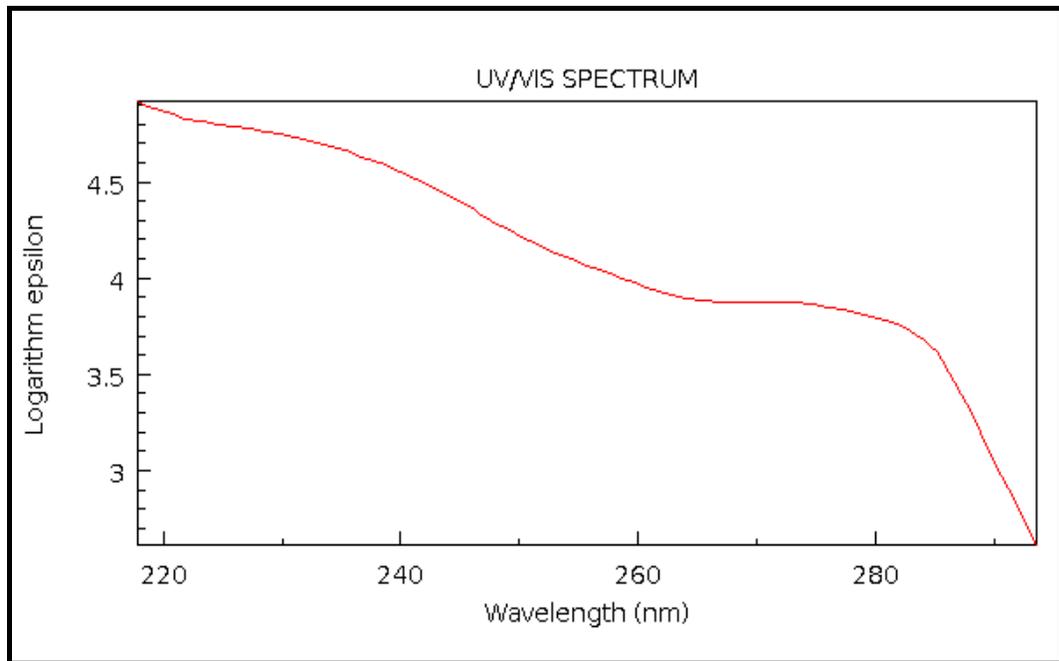


Figura. 13 Espectro experimental Peróxido de Hidrógeno (194 nm)

- **Ácido Ftálico**



**Figura. 14** Espectro experimental Ácido Ftálico (279 nm)



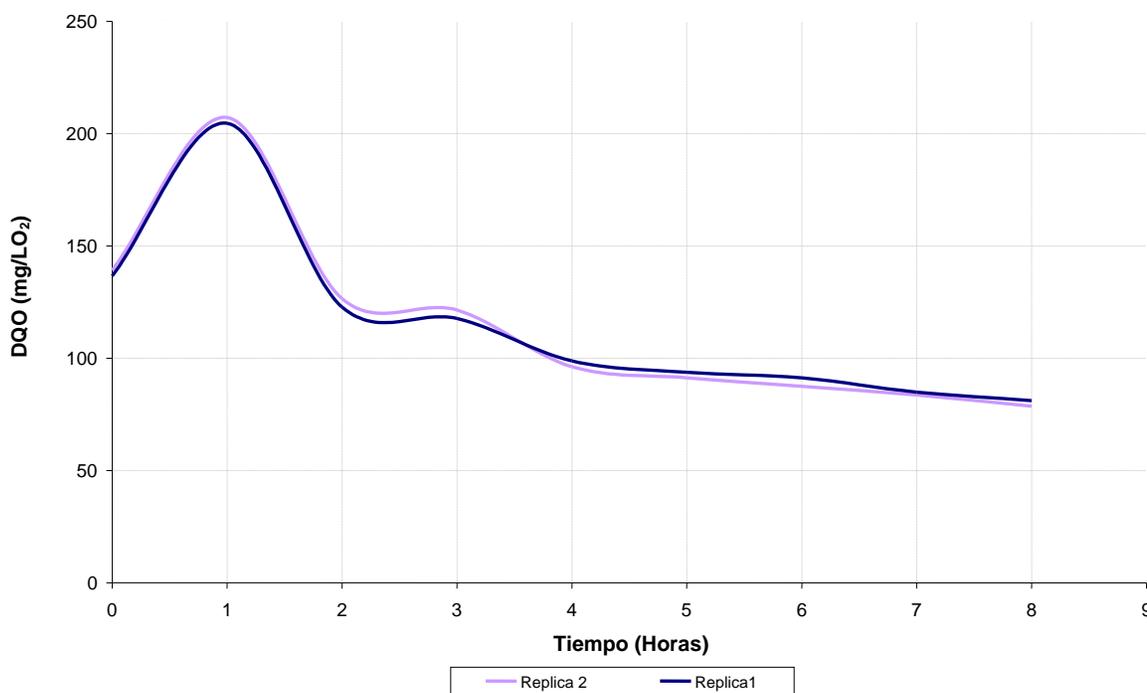
**Figura. 15** Espectro teórico Ácido Ftálico (279 nm)

### 7.1.3.2.1. Ensayo aplicando espectroscopia UV

Corroborados los picos del contaminante y los posibles intermediarios generados en el proceso fotocatalítico, se realizó un ensayo por duplicado, utilizando 300 ppm de  $\text{TiO}_2$ , 600 ppm de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 1 ppm de fenoltaleina, muestreando cada hora, para observar el comportamiento de la DQO a esta mínima concentración y además se realizaron análisis de pruebas ultravioleta para determinar las posibles especies que se generaban en el proceso. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

#### Prueba DQO

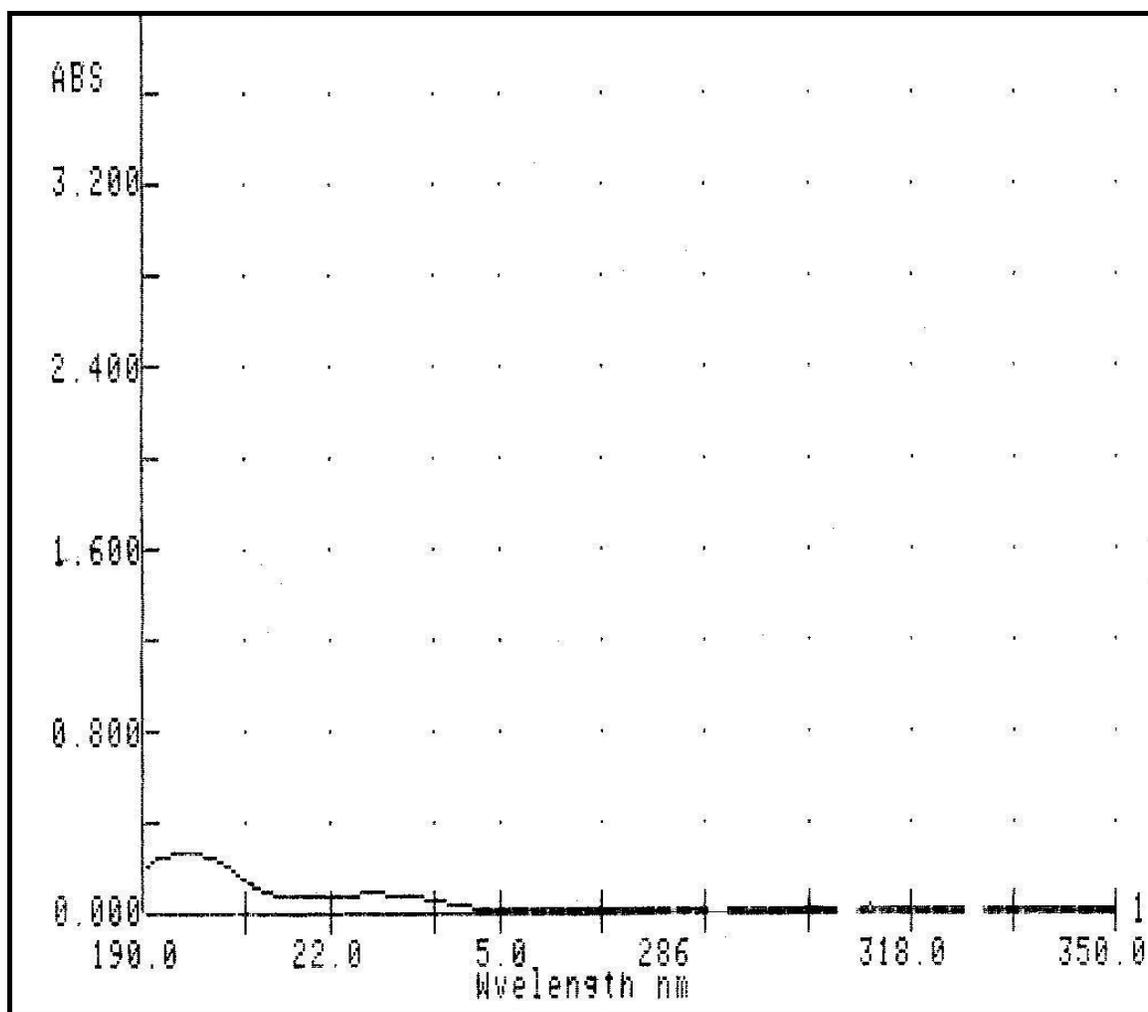
Figura 16. Variación DQO ( $\text{mg/L O}_2$ ) con 1ppm Fenoltaleina



En esta figura aparecen claramente en la primera y tercera hora dos puntos máximos de valores de DQO, se presentan fluctuaciones de este parámetro hasta la sexta hora y posteriormente disminuye. Estos picos se presentan posiblemente por la aparición de hidroquinonas como más adelante se tratara de demostrar con las pruebas de espectroscopia UV.

### ***Pruebas con espectroscopia UV***

- En la figura 17, el espectro de la muestra inicial, muestra claramente el pico de la fenoltaleina, el cual tiene una longitud de onda de 228 nm como se reporta en la literatura, como era de esperarse, ya que la muestra sólo contenía agua destilada y el contaminante fenoltaleina (ver Anexo 6, Espectro 1).



**Figura 17.** Espectro muestra inicial ( $\lambda= 228$  nm)

- En la primera hora de aplicación del proceso fotocatalítico a la muestra sintética, el espectro, presentó el pico característico de la hidroquinona (287 nm) y es posible que se relacione con el máximo aumento que presentó la DQO en este mismo momento (Figura 16 y 18)

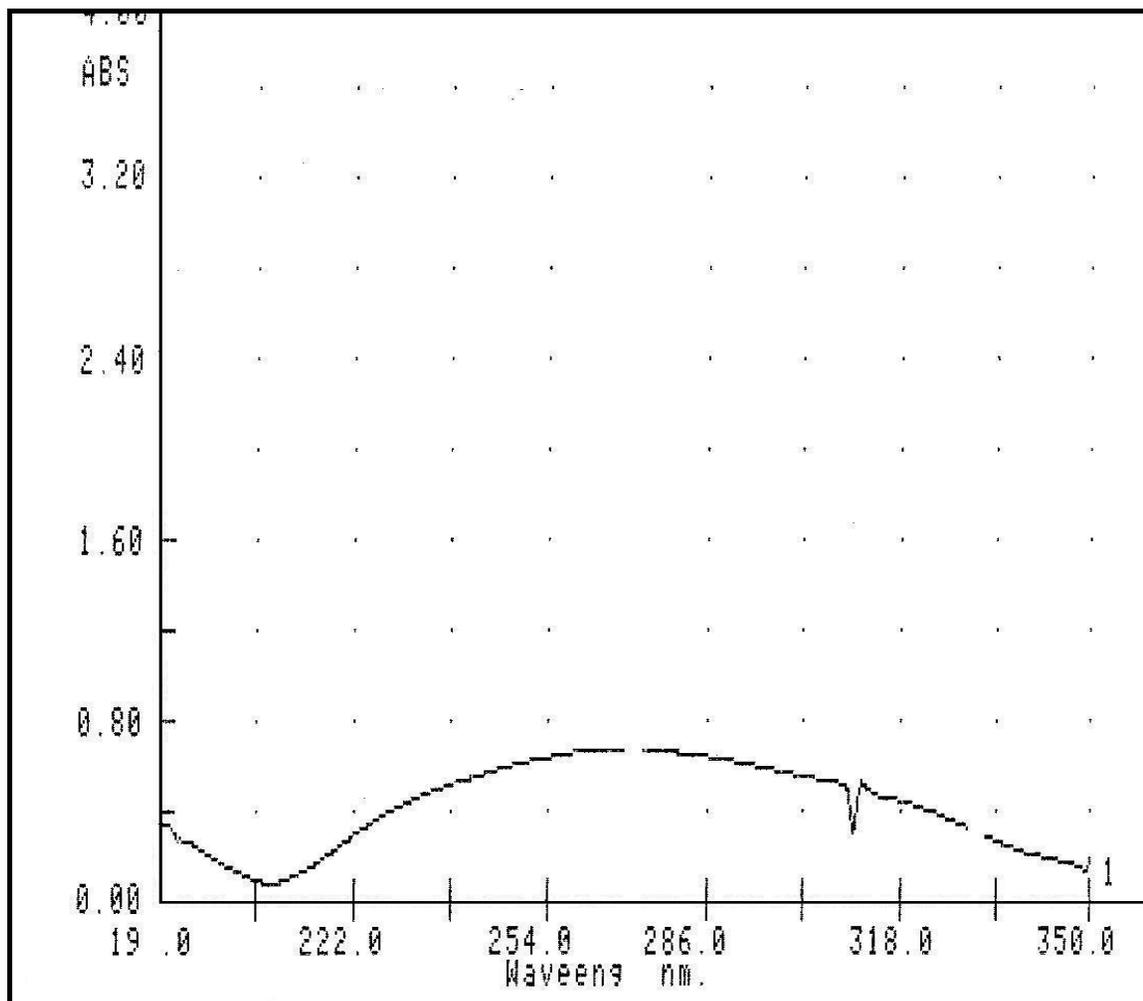


Figura 18. Espectro hora uno ( $\lambda = 287$  nm)

- En la segunda hora del proceso, el espectro UV presenta un pico con una longitud de onda que no corresponde a ninguna de las especies anteriormente descritas en la tabla 6, por lo tanto, no se puede definir a qué compuesto pertenece, y tampoco es relevante averiguarlo, ya que la identificación de las especies que se generan en todo el proceso fotocatalítico, no hace parte de los objetivos de esta investigación. Sin embargo, es posible que en esta hora se presentaran hidroquinonas (como en la primera hora) y apareciera también el ácido ftálico, presentándose un solapamiento entre estas dos bandas, o que otro compuesto diferente a los esperados, las estuviera solapando (Figura 19), (ver Anexo 6, Espectro 3).

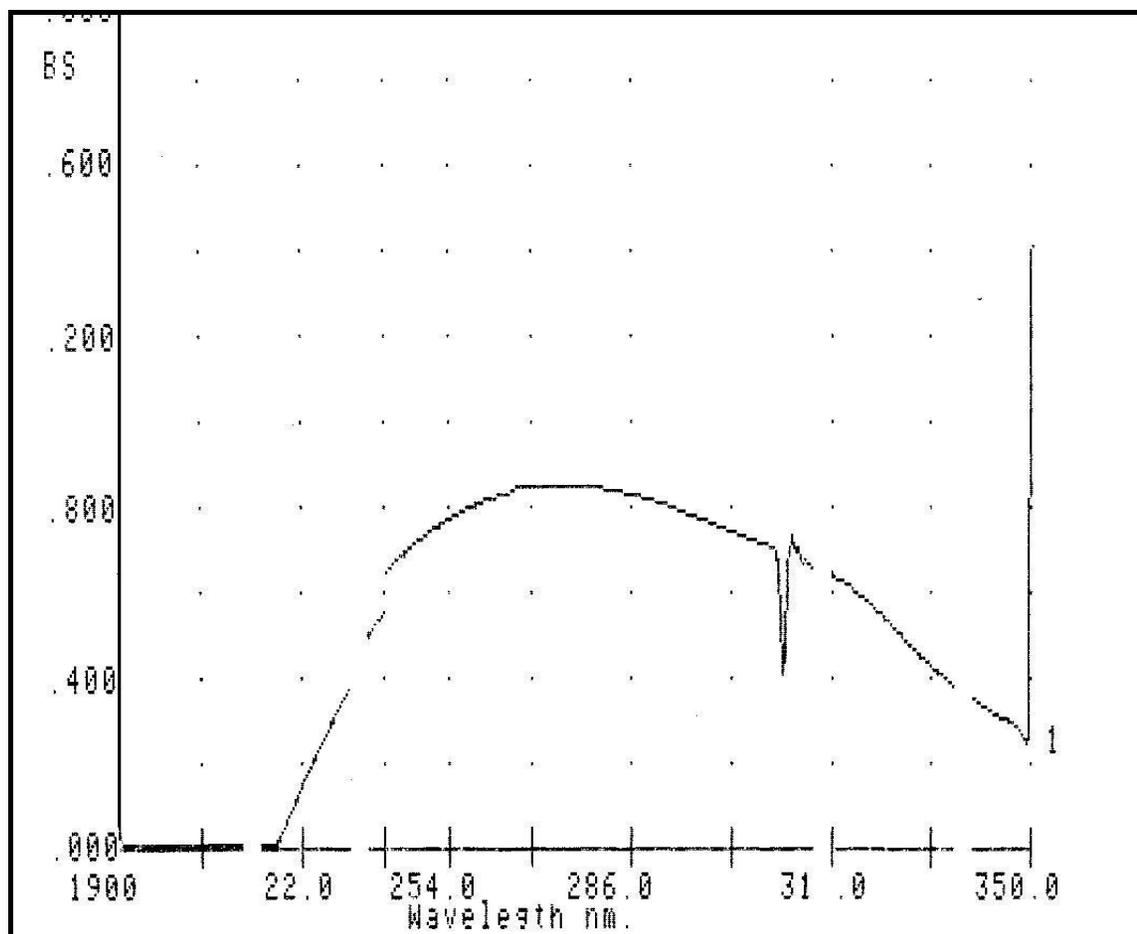


Figura 19. Espectro hora dos ( $\lambda = 271.9$  nm)

- A la tercera hora del tratamiento fotocatalítico, se observa nuevamente en el espectro, el pico característico de la hidroquinona (287 nm), que coincide con el otro aumento que presentó la DQO a esta misma hora (ver Figura 16). Hasta este momento, los incrementos presentados en el análisis de la DQO coinciden con la identificación de las hidroquinonas en los espectros UV, por lo anterior, y teniendo en cuenta el carácter reductor de éstas, se consideró que estos intermediarios, posiblemente afectan la prueba de DQO, y por lo tanto, para el seguimiento de la mineralización de la fenoltaleina en esta investigación, la prueba no es útil, debido a las interferencias que se presentan (Figura 20); (ver Anexo 6, Espectro 4)

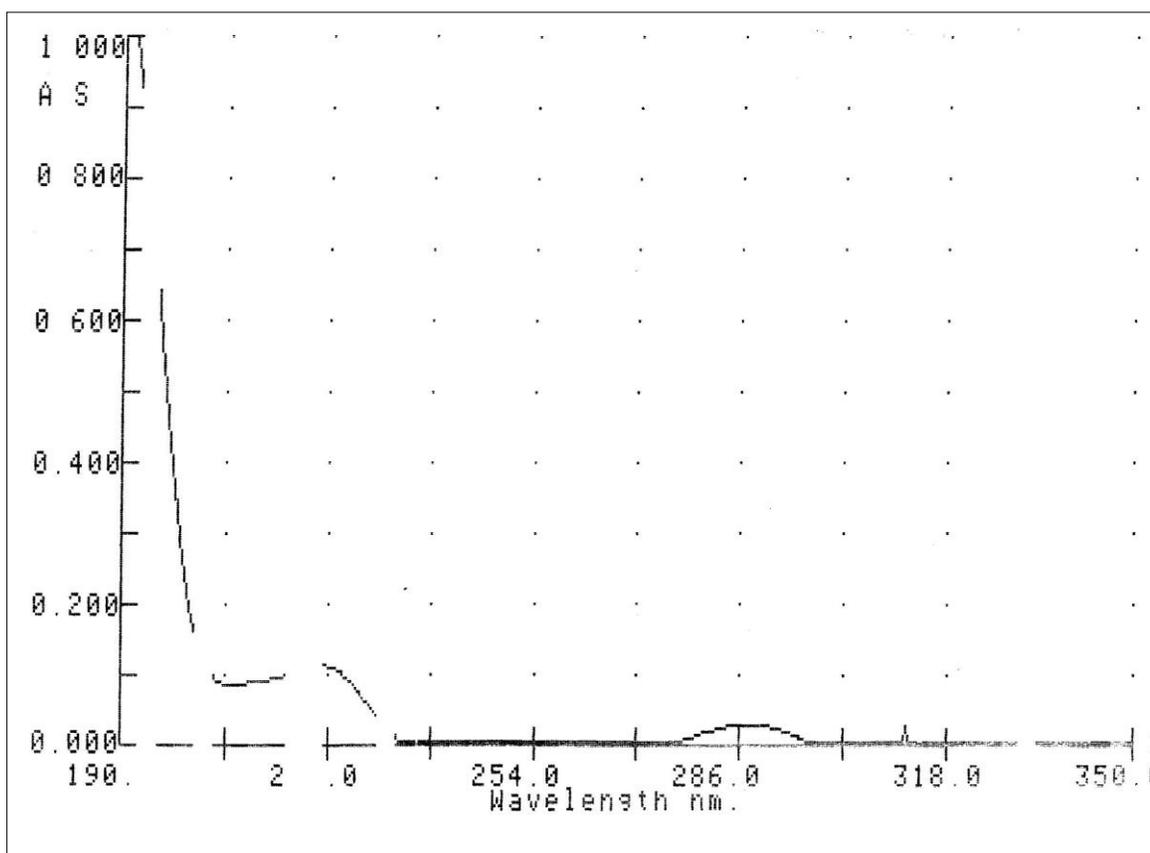


Figura 20. Espectro hora tres

- En la cuarta hora de proceso, se observa un pico de 279 nm en el espectro UV, el cual coincide con el pico característico del ácido ftálico, que es una especie menos compleja que la fenoltaleina, por esta razón, se puede considerar que al generarse el ácido ftálico en el proceso, el tratamiento fotocatalítico mineraliza el contaminante fenoltaleina (Figura 21). Es posible, además que a partir de este momento, las hidroquinonas se hayan oxidado completamente a especies más simples, coincidiendo este hecho con la disminución de la DQO, como se observa en la figura 16.

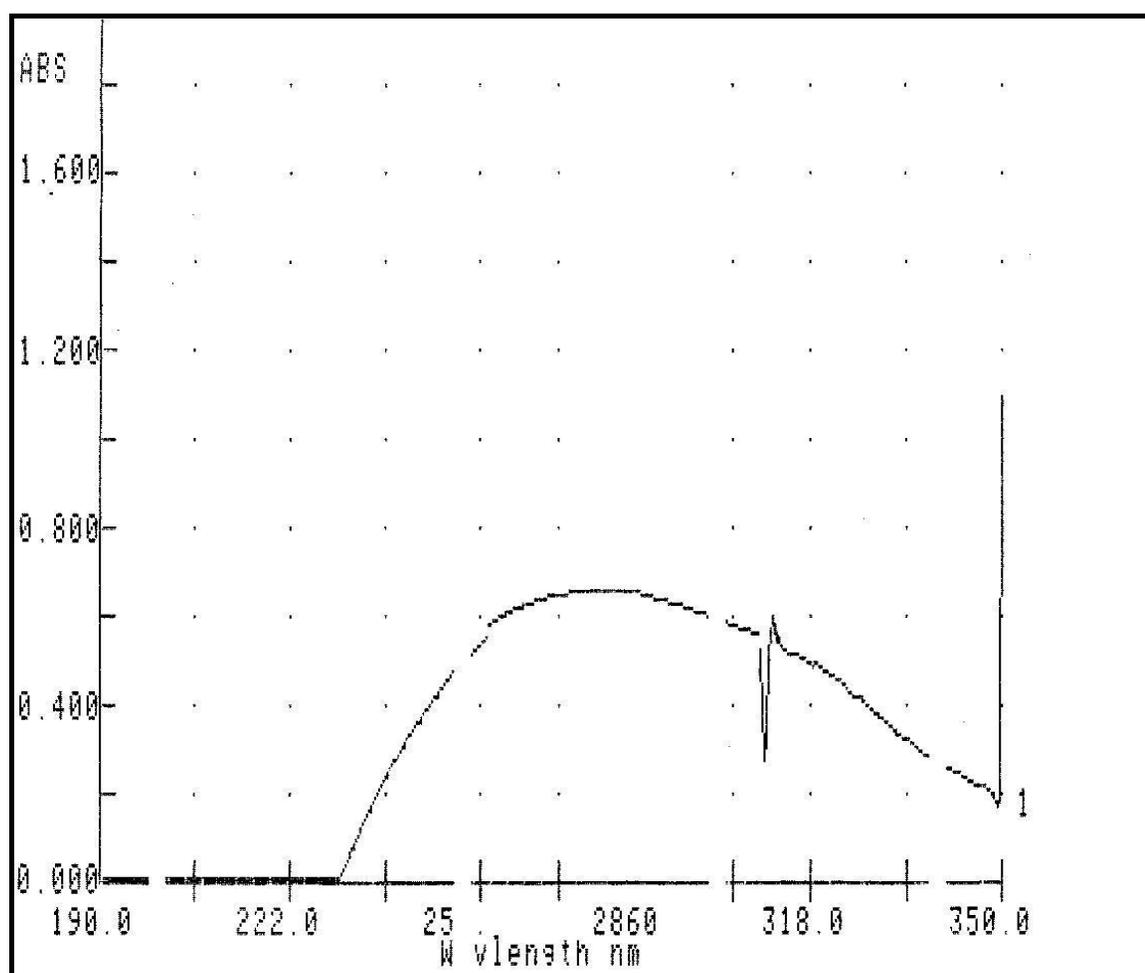
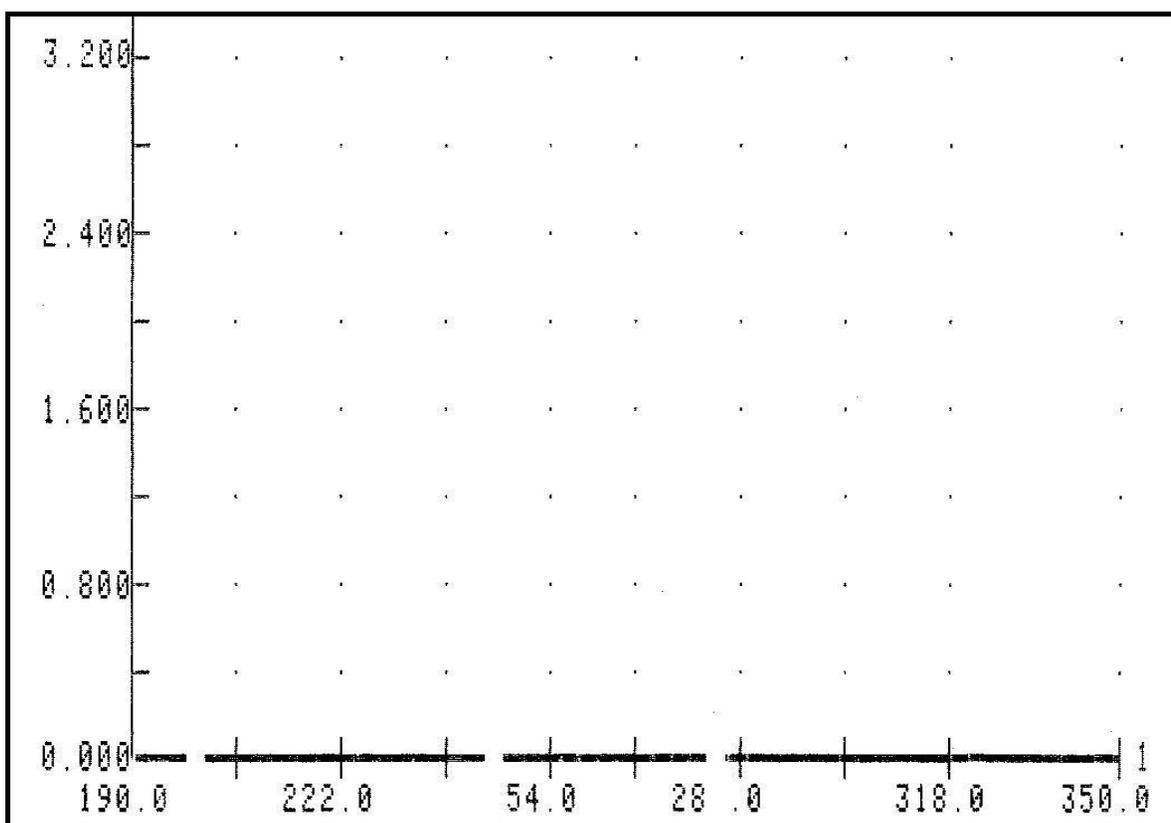


Figura 21. Espectro hora cuatro ( $\lambda = 279$  nm)

- Después de la quinta hora y hasta la octava cuando se finalizó el proceso, no se observa ningún pico en los espectros UV, lo que posiblemente significa que no hay presencia de especies químicas complejas provenientes de la mineralización de la fenoltaleina, porque de lo contrario, éstas tendrían la capacidad de absorber la luz UV en el rango de 190-350 nm y como consecuencia reportarían una longitud de onda. Estos resultados llevaron a considerar que a partir de la quinta hora, el proceso fotocatalítico mineraliza la fenoltaleina (Figura 22).



**Figura 22.** Espectro a partir de la hora cinco

Finalizado este ensayo, es posible considerar que se generaron hidroquinonas en el proceso fotocatalítico, cuando se utiliza peróxido de hidrógeno, como agente oxidante, esto se evidencia en los espectros UV, además porque se reunieron todas las condiciones necesarias para su generación:  $H_2O_2$ , altas temperaturas y

medio básico, como se cita en la reacción de Dakin. Estas hidroquinonas posiblemente interfieren en la prueba de DQO, por esta razón, se explica que en todos los tratamientos fotocatalíticos, donde se utilizó peróxido de hidrógeno se presentara un aumento en la lectura de la DQO, por lo tanto esta prueba no fue representativa para el seguimiento de la mineralización de la fenoltaleina en el proceso.

## 7.2 ANÁLISIS DE ENSAYOS FINALES

### 7.2.1 Seguimiento de la Degradación

La degradación del contaminante fenoltaleína se asoció a la disminución de color que se presentaba durante el tratamiento fotocatalítico, como se observa en la foto 8. La disminución de color indica la degradación que sufre el indicador fenoltaleína, en el que la molécula compleja se transforma en compuestos intermedios más simples, los cuales son inofensivos al ambiente, ya que son menos complejos y presentan una mínima toxicidad, lo que los hace más fáciles de degradar naturalmente en los cuerpos de agua donde finalmente llegan (Hincapié y Marín, 2003).



**Foto 8.** Disminución de color en el tratamiento fotocatalítico

En la tabla 7, se observan las denominaciones para Color y DQO, que correlacionan las condiciones de peróxido de hidrógeno y dióxido de titanio utilizadas en los tratamientos finales, según el modelo estadístico aplicado en esta investigación.

**Tabla 8.** Condiciones de los tratamientos para DQO y Color

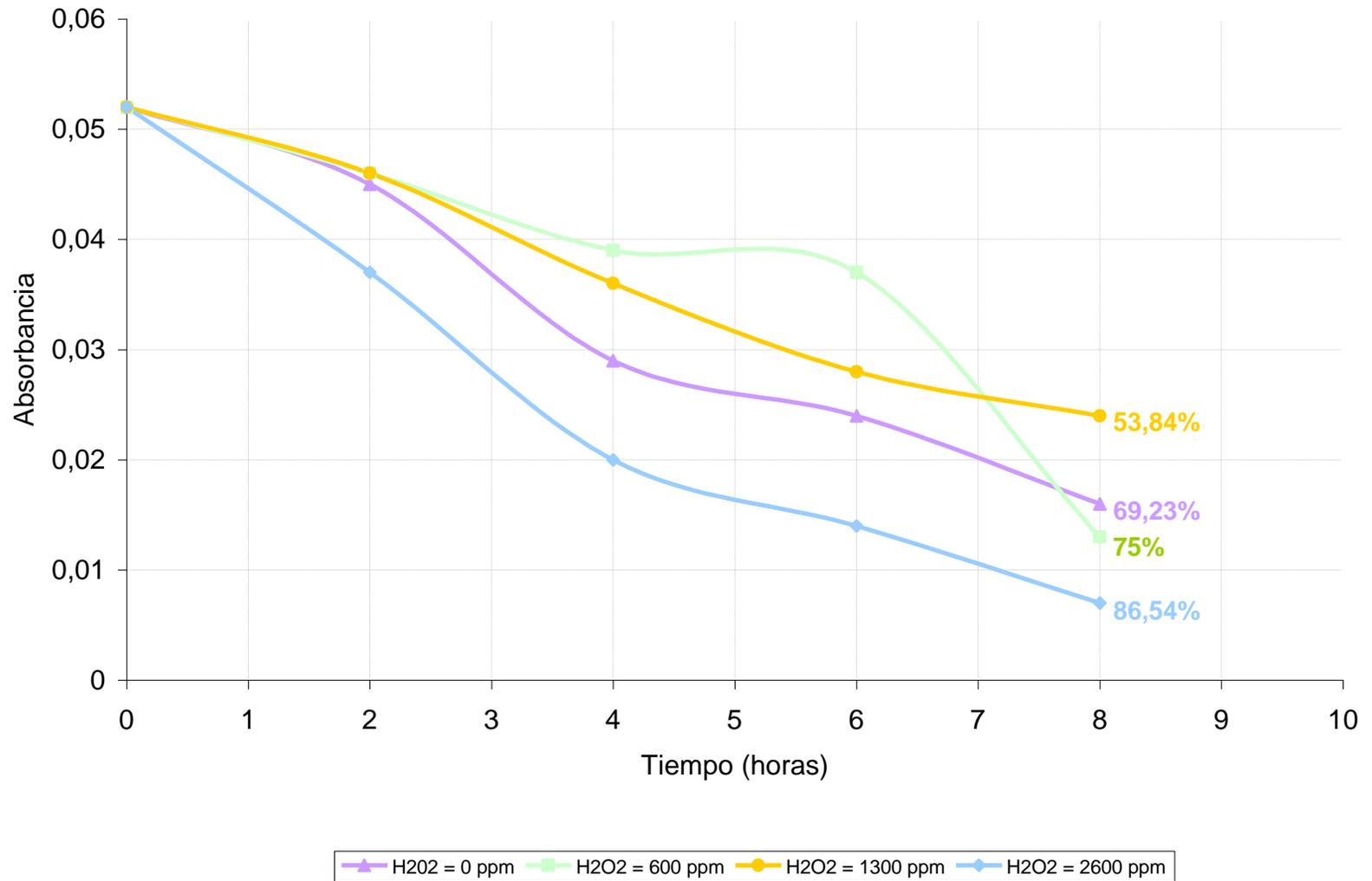
Condición	Dióxido de titanio (F <sub>1</sub> )		Peróxido de Hidrógeno (F <sub>2</sub> )			
	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>
Concentración (ppm)	500	1000	0	600	1300	2600

**Tabla 9.** Resultados de absorbancia obtenidos en la estandarización del proceso

TRATAMIENTOS	Tiempo (Horas)					Disminución del color (%)
	0	2	4	6	8	
a <sub>0</sub> b <sub>0</sub>	0,052	0,045	0,029	0,024	0,016	69.23
a <sub>0</sub> b <sub>1</sub>	0,052	0,046	0,039	0,037	0,013	75.0
a <sub>0</sub> b <sub>2</sub>	0,052	0,046	0,036	0,028	0,024	53.84
a <sub>0</sub> b <sub>3</sub>	0,052	0,037	0,02	0,014	0,007	<b>86.54</b>
a <sub>1</sub> b <sub>0</sub>	0,052	0,051	0,04	0,038	0,033	36.54
a <sub>1</sub> b <sub>1</sub>	0,052	0,047	0,027	0,02	0,013	75.0
a <sub>1</sub> b <sub>2</sub>	0,052	0,04	0,028	0,025	0,018	65.38
a <sub>1</sub> b <sub>3</sub>	0,052	0,023	0,018	0,018	0,017	67.30

En la tabla 8, se presentan los resultados de absorbancia para los ocho tratamientos del diseño final de tratamientos y el porcentaje de degradación evidenciado en la disminución de color, los cuales se graficaron en las figuras 23 y 24 para las concentraciones de TiO<sub>2</sub> (500 y 1000 ppm), de esta manera se hace más claro el análisis ya que se evalúa la incidencia de diferentes cantidades de peróxido a una determinada concentración de catalizador.

**Figura 23.** Variación de Color [TiO<sub>2</sub> = 500 ppm]



### 7.2.1.1 Análisis de la degradación con 500 ppm TiO<sub>2</sub>

- En el tratamiento a<sub>0</sub>b<sub>0</sub> se obtuvo una disminución de color del 69.23% sin adición de peróxido de hidrógeno, considerando este ensayo eficiente y viable económicamente por la disminución de costos que le ocasiona el no utilizar agente oxidante. Esto es posible sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porque el agua y los grupos OH<sup>-</sup> absorbidos en la superficie del TiO<sub>2</sub> (activado por la luz UV) forman radicales libres hidroxilo que provocan la degradación de la fenoltaleina, además el peróxido de hidrógeno es sólo un acelerador de la reacción pero no es indispensable para la misma (Garcés, 2003).
- En el tratamiento a<sub>0</sub>b<sub>1</sub>, con 600 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se obtuvo un incremento en la disminución de color del 5.77% en comparación con el porcentaje obtenido cuando no se adicionó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En la figura 23, se observa que desde la cuarta a la sexta hora se presenta una pequeña disminución de color, se podría decir que es casi constante, sin embargo, a partir de la sexta hora y hasta el final del proceso se presentó una caída importante en la curva representada en la más alta disminución de color de la fenoltaleina en este ensayo, siendo el porcentaje final del 75%.

Además, este tratamiento junto con el de a<sub>1</sub>b<sub>1</sub>, tienen en particular que presentan el mismo porcentaje de degradación de color, esto se explica desde el hecho de que poseen la misma concentración de peróxido de hidrógeno (la más baja de todas las concentraciones), llevando a considerar que al utilizar 600 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se obtiene una buena eficiencia trabajando con una cantidad de catalizador que puede estar alrededor de 500 ppm, y en el caso de que esta cantidad de catalizador sea incrementada hasta 1000 ppm, el proceso sería innecesariamente costoso, al obtener el mismo resultado con una menor cantidad, como se observó en el tratamiento a<sub>1</sub>b<sub>1</sub>.

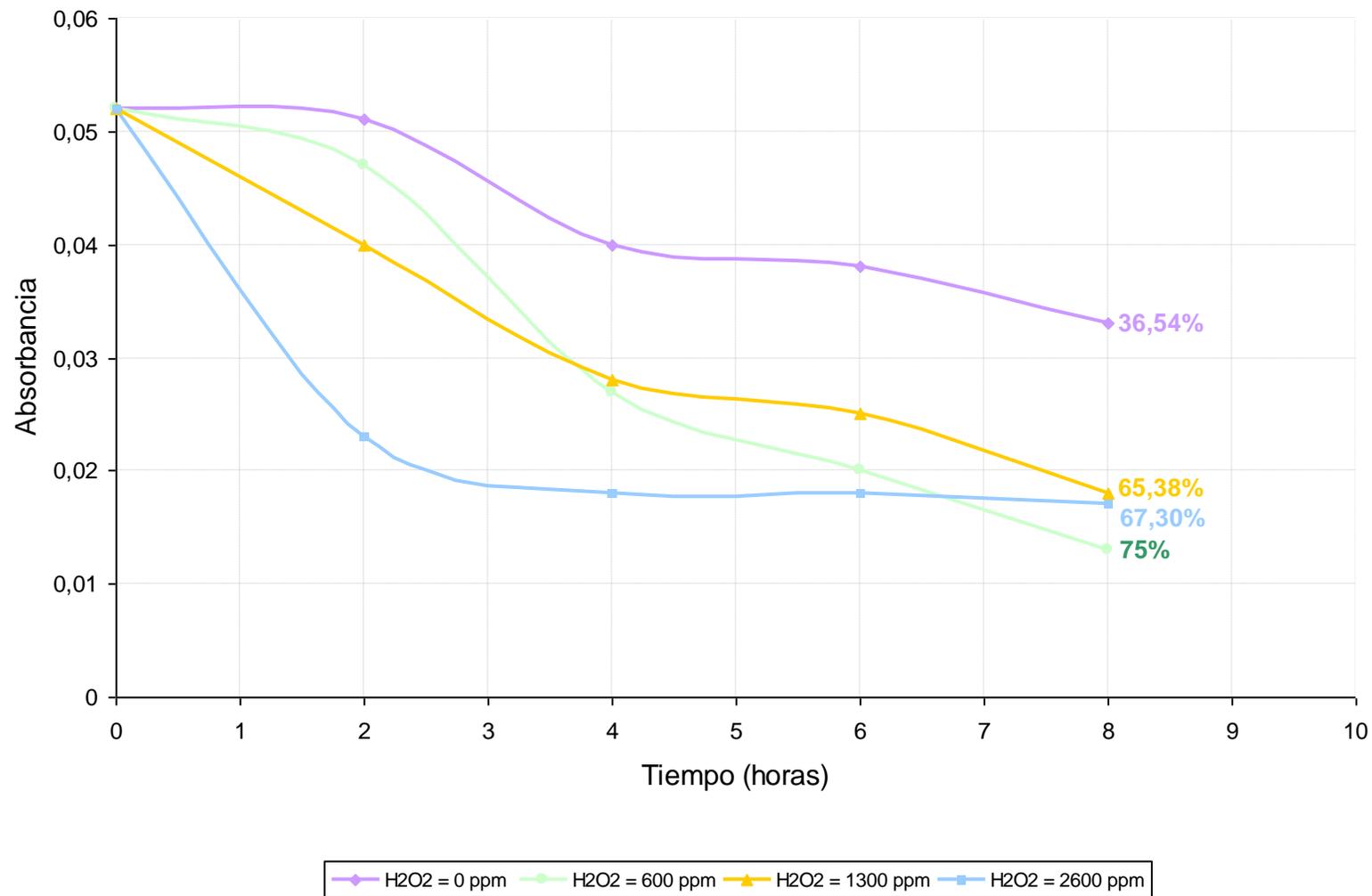
- En el tratamiento a<sub>0</sub>b<sub>2</sub> con 1300 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se presentó una disminución de color del 53.84%, lo que indica que el proceso es eficiente, sin embargo, comparada con el resto de ensayos es muy baja, porque cuando se utiliza mayor concentración de peróxido, mayor es la degradación (Porras y Avalos, 2001), por lo que se esperaba una buena eficiencia en este tratamiento. Probablemente este resultado no se obtuvo por distorsiones en la medición, ocasionadas por contaminación en los recipientes o por problemas de precisión en el pHmetro, este último porque la medición de color depende de un valor exacto de pH (9.2 unidades), y si éste varía, la lectura de absorbancia se ve afectada significativamente (Ayres, 1997).
- El tratamiento a<sub>0</sub>b<sub>3</sub> presentó la mejor disminución de color, con un porcentaje del 86.54%, esto demuestra que al incrementar la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, también aumenta la velocidad y la eficiencia del proceso, debido a que éste agente oxidante es una muy buena fuente de radicales hidroxilo, los cuales rompen los enlaces de la molécula fenoltaleina para degradarla. Además el peróxido es tan efectivo que puede atacar en la superficie del TiO<sub>2</sub> a los compuestos orgánicos absorbidos y no absorbidos, y también puede reducirse con los electrones allí generados, formando el anión divalente peróxido, O<sub>2</sub><sup>=</sup>. De esta forma los huecos (h<sup>+</sup>) del catalizador, no corren el riesgo de recombinarse con los electrones y, por el contrario, participan en la generación del radical libre hidroxilo (Hincapié y Marín, 2003).

Aunque en este ensayo se utilizaron 2600 ppm de peróxido de hidrógeno y se obtuvo un buen porcentaje de degradación, cabe la posibilidad que al aumentar su concentración, la eficiencia también lo haga, sin embargo, es conveniente resaltar que una muy alta cantidad de este agente oxidante puede afectar la superficie del catalizador, en donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación-reducción, y esto perjudicaría la transferencia de cargas (Blanco y Malato, 2002).

En cuanto al dióxido de titanio, es importante señalar, que cuando la concentración es muy baja, la velocidad de degradación fotocatalítica es lenta debido a que no hay suficiente catalizador, aunque cuando se encuentra en proporciones muy altas, la velocidad también puede ser lenta, debido a que habrá un efecto atenuador de la radiación ultravioleta por la gran acumulación de partículas suspendidas de  $\text{TiO}_2$  (Hincapié, et al. 2004). Por lo tanto, se puede considerar que la concentración de 500 ppm de catalizador es aceptable, para la degradación de la fenoltaleina, por el buen porcentaje de degradación obtenido.



**Figura 24.** Variación de Color [TiO<sub>2</sub> = 1000 ppm]



### 7.2.1.2 Análisis de la degradación con 1000 ppm TiO<sub>2</sub>

- En el tratamiento a<sub>1</sub>b<sub>0</sub>, sin peróxido de hidrógeno, se obtuvo la disminución de color más baja de todos los ensayos del diseño final, la cual fue del 36.54%. Esto se puede explicar, porque la acción de la luz UV pudo disminuir, al utilizar una concentración muy alta de TiO<sub>2</sub> (1000 ppm). Además en este ensayo, a pesar de la agitación constante en la mezcla, se observó precipitación del catalizador dentro del fotoreactor, ocasionando desperdicio del mismo y aumentando los costos del proceso innecesariamente, ya que solo una pequeña parte de él quedaba suspendida, mientras el resto se sedimentaba. La precipitación también se pudo ocasionar porque el tamaño del fotoreactor es demasiado pequeño y el sistema de agitación no es suficiente para mantener en suspensión esta alta cantidad de catalizador.
- El tratamiento a<sub>1</sub>b<sub>1</sub>, presentó el porcentaje disminución de color más alto (75%) de este grupo de ensayos, y resulta bastante inusual, porque contenía la más baja cantidad de peróxido de hidrógeno. En este punto se podría considerar que la concentración de catalizador, por ser tan alta, de alguna manera compensaba la poca cantidad de agente oxidante, y es explicable porque la eficiencia del tratamiento con TiO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> juntos, es mucho mejor, ya que cuando se generan los sitios activos en el catalizador, el peróxido de hidrógeno forma sobre ellos mayor cantidad de radicales hidroxilo, para degradar el color. Adicionalmente, al tener más cantidad de catalizador, se encuentra una mayor área disponible para que se lleven a cabo las reacciones de oxidación-reducción.
- Las condiciones del tratamiento a<sub>1</sub>b<sub>2</sub>, arrojaron un porcentaje disminución de color del 65.38%, bastante bueno, pero no tan eficiente comparado con el tratamiento a<sub>1</sub>b<sub>1</sub>, donde se utilizó una menor cantidad de peróxido (600 ppm).

Es importante considerar que no fue justificable haber duplicado la concentración de  $\text{TiO}_2$ , en este ensayo, para obtener un incremento en la disminución de color del 12%, como ocurrió cuando se utilizaron 500 ppm de catalizador y la misma cantidad de peróxido de hidrógeno (1600 ppm) en la que se obtuvo un porcentaje en la disminución de color del 53.84%.

En general, este tratamiento no es muy práctico por tener que centrifugar tantas veces para obtener una muestra clarificada y porque la concentración de catalizador es muy alta (para el bajo porcentaje de disminución de color obtenido), situaciones que aumentan los costos del proceso.

- Para el tratamiento a<sub>1b3</sub>, ilustrado en la figura 24, se observa que la disminución de color más importante de este ensayo se presentó hasta la segunda hora (55.77%) y que a partir de ésta y hasta la octava hora, los valores de absorbancia se mantuvieron casi constantes, con un mínimo incremento en el porcentaje de degradación (11.53%).

Con este tratamiento, se esperaba la mayor degradación, por tener las concentraciones más altas de catalizador y agente oxidante, lo que posiblemente ocasionaría mayor formación de pares electrón-hueco y radicales hidroxilo, que aumentarían la eficiencia del proceso. No obstante, esto no ocurrió, ya que como se mencionó en el caso anterior, al utilizar una alta concentración de catalizador, es probable que queden trazas de él que afecten la lectura de absorbancia, distorsionando los resultados de la prueba de color.

Adicionalmente, para este ensayo y en general para todos los de esta concentración de  $\text{TiO}_2$ , es importante tener en cuenta que a esta concentración tan alta, posiblemente se impidió el paso de la radiación UV, inhibiendo la activación del catalizador y disminuyendo la degradación de la fenoltaleina (Hincapié, *etal*, 2004).

Para los tratamientos a<sub>1</sub>b<sub>2</sub> y a<sub>1</sub>b<sub>3</sub>, con la más alta cantidad de peróxido de hidrógeno (1300 y 2600 ppm, respectivamente) el porcentaje de disminución de color, fue bajo, lo anterior se debe posiblemente, a que si se excede la concentración de agente oxidante, la reacción de fotocatalisis se inhibe, porque el peróxido de hidrógeno reacciona con los huecos (h<sup>+</sup>) formados sobre la superficie del catalizador impidiendo la degradación y mineralización de la sustancia a tratar. Aunque la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> depende del contaminante, algunos autores recomiendan utilizar, no menos de 100 y no más de 300 ppm. Otra causa de los bajos porcentajes de disminución de color, es debida a que la alta turbidez de la mezcla, generada por la alta concentración de catalizador utilizado, provoca apantallamiento, disminuyendo la formación de radicales hidroxilo en el proceso, y este hecho se hace aún más crítico cuando se utiliza peróxido de hidrógeno (Litter y Mansilla, 2003).

En general, para la prueba de color de los ocho tratamientos, se observó que al final del proceso, ninguna muestra presentaba la coloración típica de la fenolftaleina (rosado o violeta), lo único que se apreciaban eran trazas de catalizador que le proporcionaban turbiedad, y probablemente los resultados de la absorbancia se afectaron con la presencia de estas nanopartículas. Por lo anterior, se podría concluir que al terminar el tratamiento se degrado satisfactoriamente el color que le proporcionaba la fenolftaleina a la muestra.

Además, cuando se utiliza dióxido de titanio en suspensión en fotocatalisis heterogénea, y se desea encontrar la dosis óptima de catalizador para la degradación y mineralización de un contaminante, es necesario probar diferentes concentraciones del mismo, porque esta depende de factores como pH, tipo de contaminante, potencia de la lámpara, entre otros (Hincapié y Marín, 2003).

### 7.2.2 Seguimiento de la Mineralización

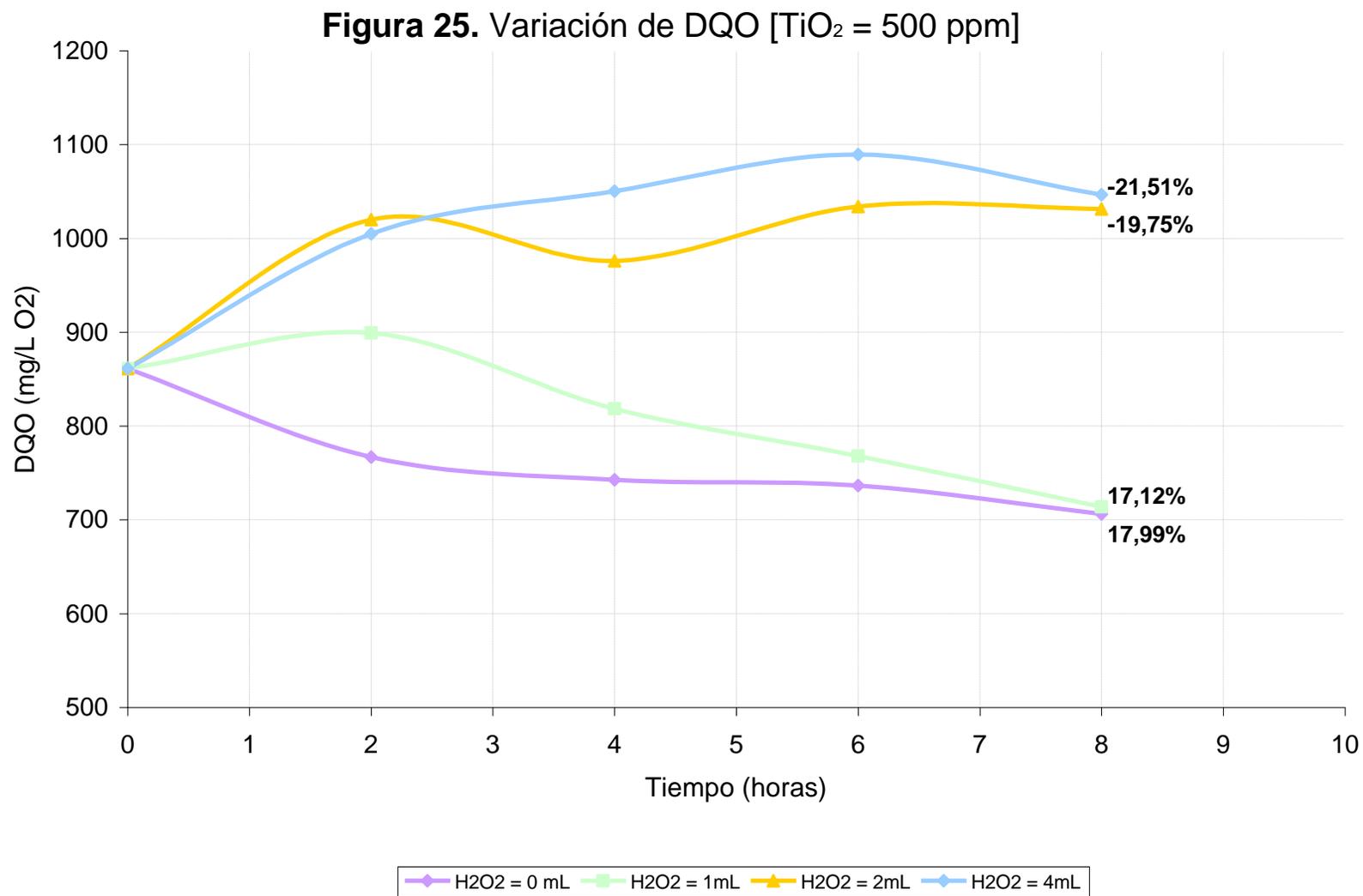
En el transcurso de esta investigación, se ha mostrado la poca utilidad de la prueba de DQO, como parámetro de seguimiento de la mineralización de la fenoltaleína en el proceso fotocatalítico, cuando se utiliza peróxido de hidrógeno, dada la posible generación de hidroquinonas en presencia de este agente oxidante, las cuales pudieron reducir el excedente de  $\text{Cr}^{+6}$  que no era oxidado por la materia orgánica y en el cual se basaba la lectura de absorbancia para la DQO. En este sentido, no se consideran válidos los resultados de los ensayos finales (Tabla 9), sin embargo a pesar de la invalidez de los mismos, se resalta la importancia de mostrarlos, como evidencia de lo que estaba sucediendo con esta prueba. En los tratamientos aob<sub>2</sub> y aob<sub>3</sub>, se observan remociones negativas, dado que al final del tratamiento se obtuvo una cantidad de materia orgánica mayor a la inicial, probablemente por la presencia del peróxido de hidrógeno. Estos resultados y sus respectivos análisis se presentan a continuación:



**Foto 9.** DQO de las muestras sintéticas

**Tabla 10.** Resultados de DQO (mg/L O<sub>2</sub>) obtenidos en la estandarización del proceso (Anexo 5)

TRATAMIENTOS	TIEMPO (Horas)					Remoción (%)
	0	2	4	6	8	
<b>a<sub>0</sub>b<sub>0</sub></b>	861,242	766,722	742,776	736,475	706,229	<b>17.99</b>
<b>a<sub>0</sub>b<sub>1</sub></b>	861,242	899,050	818,393	767,982	713,790	17.12
<b>a<sub>0</sub>b<sub>2</sub></b>	861,242	1020,036	975,927	1033,899	1031,378	-19.75
<b>a<sub>0</sub>b<sub>3</sub></b>	861,242	1004,913	1050,283	1089,351	1046,502	-21.75
<b>a<sub>1</sub>b<sub>0</sub></b>	861,242	764,201	683,544	711,270	725,133	15.80
<b>a<sub>1</sub>b<sub>1</sub></b>	861,242	870,064	774,283	727,653	708,749	17.71
<b>a<sub>1</sub>b<sub>2</sub></b>	861,242	1004,913	974,666	1035,159	1067,926	-23.99
<b>a<sub>1</sub>b<sub>3</sub></b>	861,242	1018,776	984,748	853,680	948,201	-10.1

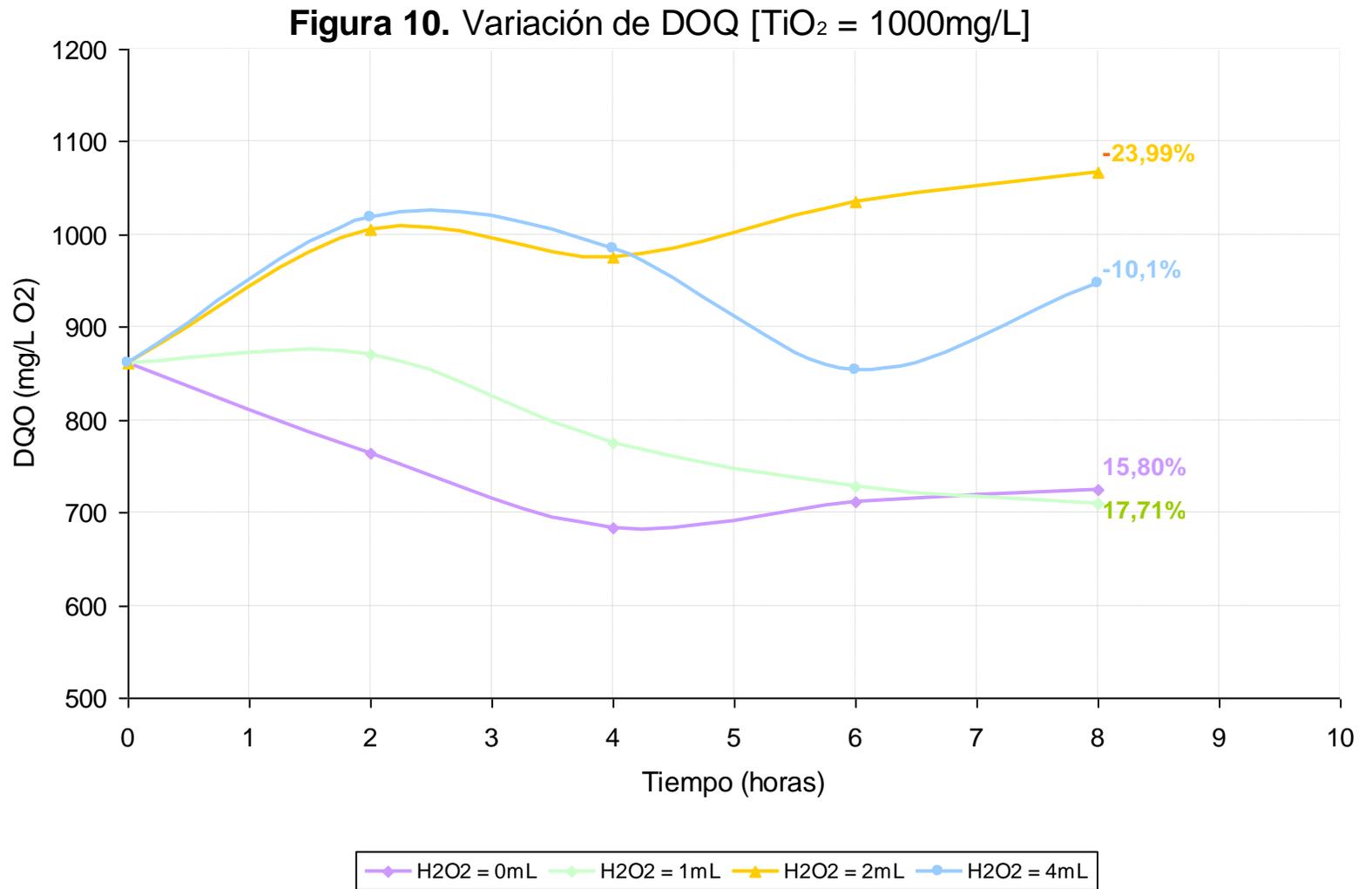


### 7.2.2.1 Análisis de mineralización de Fenolftaleina con 500 ppm de $\text{TiO}_2$

Para este grupo de tratamientos se realizará un análisis general al comportamiento de la DQO, por los inconvenientes ya mencionados que presentó esta prueba en el seguimiento de la mineralización.

- El primer tratamiento  $a_0b_0$ , se realizó sin agente oxidante y se comportó de una manera muy diferente a los demás, por ser el único en el que la DQO disminuyó, presentando una remoción del 17.99%. Este comportamiento se explica porque posiblemente al no haber peróxido en la mezcla, no se reúnen todas las condiciones necesarias que cita la reacción de Dakin para que se generen hidroquinonas, por lo tanto es probable, que sin peróxido de hidrógeno, el mecanismo de reacción sea diferente y en lugar de hidroquinonas se generen otros compuestos intermediarios, que no interfieren con el ensayo de DQO.
- El tratamiento  $a_0b_1$ , presentó una remoción del 17.12%, y un comportamiento similar al ensayo anterior, no obstante, dos horas después de iniciado el proceso se reportó un valor de DQO mayor al inicial, aunque después disminuyó hasta la octava hora. Es posible que este punto máximo haya sido ocasionado por la presencia de hidroquinonas, como se pudo comprobar en el ensayo preliminar con 1 ppm de fenolftaleina.
- En los tratamientos  $a_0b_2$  y  $a_0b_3$ , con 1300 y 2600 ppm de peróxido de hidrógeno, respectivamente, se siguieron presentando fluctuaciones en el transcurso de las ocho horas de duración del proceso y se obtuvieron porcentajes de remoción negativos, lo que indica que esta prueba no representa la mineralización de los ensayos, ya que no es de esperarse que no se presente remoción de materia orgánica al exponer el contaminante a un proceso oxidativo no selectivo, como lo es la fotocatalisis heterogénea (Ljubas, 2005).





### 7.2.2.2 Análisis de mineralización de Fenolftaleina con 1000 ppm de $\text{TiO}_2$

En estos tratamientos, además del problema que generaban las hidroquinonas, se presentó el inconveniente de centrifugar demasiadas veces y no lograr separar todas las partículas de  $\text{TiO}_2$  de la muestra, afectando la lectura de absorbancia, como sucedió en la prueba de color.

- En el tratamiento  $a_1b_0$ , sin peróxido de hidrógeno, la fenolftaleina sufrió una mineralización máxima hasta la cuarta hora, y a partir de la sexta empezó a comportarse de una manera casi constante. El porcentaje de remoción total fue del 15.80%.
- Como se observa en las gráficas 25 y 26, los ensayos ( $a_1b_1$  y  $a_0b_1$ ) con 600 ppm de agente oxidante pero con diferente concentración de  $\text{TiO}_2$ , presentan un comportamiento similar y una remoción del 17.12% y 17.71%, respectivamente, con lo que se puede inferir que para la mineralización de la fenolftalena en el tratamiento fotocatalítico, la cantidad de catalizador es indistinta cuando se tiene 600 ppm de peróxido de hidrógeno.
- Cuando se trabajó con 1300 y 2600 ppm de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tratamientos  $a_1b_2$  y  $a_1b_3$ , respectivamente, se presentaron fluctuaciones semejantes a las observadas al utilizar 500 ppm de catalizador, sin embargo el ensayo  $a_1b_3$  generó las inflexiones más pronunciadas de todo el análisis de DQO de los ensayos finales, y esto podría explicarse, porque el ensayo contenía las cantidades más altas de catalizador y de agente oxidante y en especial, por el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el cual es uno de los factores causantes de la generación de hidroquinonas en el proceso fotocatalítico, según la reacción de Dakin.

### **7.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS**

En un estudio comparativo de dos o más técnicas o procesos, se debe realizar experimentos, coleccionar datos, procesarlos y hacer una inferencia de la evidencia experimental. El impacto de los métodos estadísticos es inmediato, ya que estos proveen una base lógica para la planeación, el proceso de recolección de datos, su procesamiento, análisis e interpretación. Para la ejecución de un experimento, se hace necesario contar con una unidad experimental, a la cual se le aplica el tratamiento con el fin de obtener una respuesta, la cual es analizada e interpretada para obtener conclusiones acerca del efecto de los tratamientos considerados, en  $n$  unidades experimentales.

En este caso, el análisis estadístico es desarrollado con el fin de tener una base sólida en la elección del tratamiento más óptimo en cuanto a la degradación del contaminante fenoltaleina, respaldado con los datos de laboratorio, a fin de obtener un buen resultado en esta selección y aplicar así el tratamiento a los desechos del laboratorio, como parte final de la investigación.

#### **7.3.1 Diseño experimental**

El diseño experimental se refiere a la forma como cada unidad experimental es seleccionada o agrupada para asignarle un tratamiento específico. En todos los diseños experimentales las unidades experimentales se clasifican por tratamientos, pero en algunos, éstos se clasifican preferentemente en bloques, filas y otras modalidades. La selección del diseño depende de las condiciones experimentales: homogeneidad de las unidades experimentales, condiciones en la conducción del experimento como tal, y de la precisión de los resultados entre otros, por esta razón, el que se aplicó en esta investigación fue el Diseño de Bloques Completos al Azar.

Elegido el diseño, se procedió a organizar los datos en dos tablas, cada una para un respectivo parámetro, es decir, una para DQO (Tabla 9) y otra para Color (Tabla 11), esta tabla contiene las siguientes notaciones (Walpole, 1999):

- Dióxido de Titanio ( $F_1$ ) con las siguientes concentraciones:  
 $a_0 = 500$  ppm  
 $a_1 = 1000$  ppm
- Peróxido de Hidrógeno ( $F_2$ ), en cantidades de:  
 $b_0 = 0$  mL  
 $b_1 = 1$  mL  
 $b_2 = 2$  mL  
 $b_3 = 4$  mL
- Las columnas ( $j$ ) se denominan bloques ( $n = 5$ ) (Tiempo)
- Las filas ( $i$ ) tratamientos ( $t = 8$ )

Consignados todos los datos en su respectiva tabla, se realiza para cada una el análisis de varianza y pruebas de diferencia mínima significativa, desarrollados a continuación.

**Tabla 11.** Datos diseño final Prueba de DQO (mg/L O<sub>2</sub>)

Tratamientos	Tiempo (Horas)					Totales (Yi.)	Promedio (Yi.)
	0	2	4	6	8		
<b>a<sub>0</sub>b<sub>0</sub></b>	861,242	766,722	742,776	736,475	706,229	3813,443	762,689
<b>a<sub>0</sub>b<sub>1</sub></b>	861,242	899,050	818,393	767,982	713,790	4060,456	812,091
<b>a<sub>0</sub>b<sub>2</sub></b>	861,242	1020,036	975,927	1033,899	1031,378	4922,482	984,496
<b>a<sub>0</sub>b<sub>3</sub></b>	861,242	1004,913	1050,283	1089,351	1046,502	5052,290	1010,458
<b>a<sub>1</sub>b<sub>0</sub></b>	861,242	764,201	683,544	711,270	725,133	3745,389	749,078
<b>a<sub>1</sub>b<sub>1</sub></b>	861,242	870,064	774,283	727,653	708,749	3941,991	788,398
<b>a<sub>1</sub>b<sub>2</sub></b>	861,242	1004,913	974,666	1035,159	1067,926	4943,907	988,781
<b>a<sub>1</sub>b<sub>3</sub></b>	861,242	1018,776	984,748	853,680	948,201	4666,647	933,329
<b>Totales (Y.j)</b>	6889,935	7348,674	7004,620	6955,469	6947,907	<b>35146,605</b>	
<b>Promedio</b>	861,242	918,584	875,577	869,434	868,488	<b>Gran total</b>	

**Tabla 12.** Tabla de ANDEVA para el Diseño de Bloques Aleatorios (DQO) (ver anexo 7)

Fuente	gl (grados de libertad)	Sumas de cuadrados (SC)	Varianzas (δ)	F calculado	
				F <sub>C</sub> calculado	F <sub>b</sub> (teórico)
Tratamientos	t - 1	432534,988	61790,713	10,841	0,7352
Bloques	n - 1	16763,380	4190,845		
Total	(t - 1) * (n - 1)	608896,721	-		
Error	(N - 1)	159598,352	5699,941		

**Tabla 13.** Datos diseño final Prueba de COLOR

Tratamientos	Tiempo (Horas)					Totales (Yi.)	Promedio (Yi.)
	0	2	4	6	8		
<b>a<sub>0</sub>b<sub>0</sub></b>	0,052	0,045	0,029	0,024	0,016	0,166	0,0332
<b>a<sub>0</sub>b<sub>1</sub></b>	0,052	0,046	0,039	0,037	0,013	0,187	0,0374
<b>a<sub>0</sub>b<sub>2</sub></b>	0,052	0,046	0,036	0,028	0,024	0,186	0,0372
<b>a<sub>0</sub>b<sub>3</sub></b>	0,052	0,037	0,02	0,014	0,007	0,13	0,0260
<b>a<sub>1</sub>b<sub>0</sub></b>	0,052	0,051	0,04	0,038	0,033	0,214	0,0428
<b>a<sub>1</sub>b<sub>1</sub></b>	0,052	0,047	0,027	0,02	0,013	0,159	0,0318
<b>a<sub>1</sub>b<sub>2</sub></b>	0,052	0,04	0,028	0,025	0,018	0,163	0,0326
<b>a<sub>1</sub>b<sub>3</sub></b>	0,052	0,023	0,018	0,018	0,017	0,128	0,0256
<b>Totales (Y.j)</b>	0,416	0,335	0,237	0,204	0,141	<b>1,333</b>	
<b>Promedio</b>	0,052	0,0419	0,0296	0,0255	0,0176	<b>Gan total</b>	

**Tabla 14.** Tabla de ANDEVA para el Diseño de Bloques Aleatorios (COLOR) (Ver anexo 7)

Fuente	gl (grados de libertad)	Sumas de cuadrados (SC)	Varianzas ( $\delta$ )	F calculado	
				Fc (calculado)	Fb (teórico)
<b>Tratamientos</b>	t - 1	0,00119	0,000169711	6,1343	53,7314
<b>Bloques</b>	n - 1	0,00595	0,001486538		
<b>Total</b>	(t - 1) * (n - 1)	0,00791	-		
<b>Error</b>	(N - 1)	0,00077	2,76661E-05		

### 7.3.2 Análisis de Varianza

En este análisis de varianza se plantea la siguiente pregunta hipótesis:

*¿Existen diferencias reales entre los promedios de la variable respuesta para los tratamientos bajo estudio?*

Estadísticamente esta pregunta se plantea a través de la siguiente hipótesis, en términos de promedios de tratamientos

$H_0$  (Hipótesis nula): los tratamientos no son significativamente diferentes entre sí.  
( $\mu_1 = \mu_2 \dots = \mu_8$ )

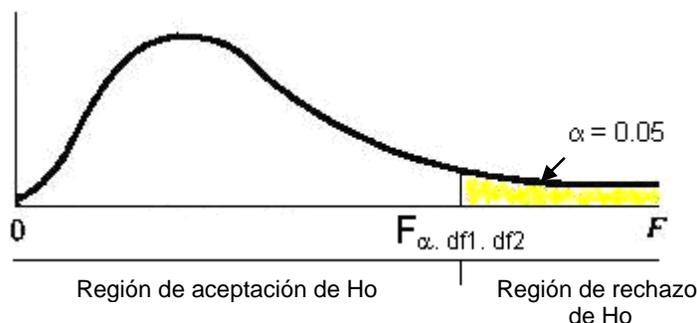
$H_a$  (Hipótesis alternativa): al menos uno de los ocho tratamientos es significativamente diferente a los demás. ( $\mu_i \neq \mu_j; \exists i \neq j$ )

Se hace el siguiente supuesto para la estimación:

- $\mu$  es una constante fija común para todos los tratamientos

El procedimiento mediante el cual se decide aceptar o rechazar esta hipótesis estadística, se denomina Prueba o Contraste de Hipótesis. Así, se prueba la hipótesis nula contra la alternativa en el supuesto de que la hipótesis nula sea verdadera. Para este fin se define la región Crítica o Región de Rechazo de la prueba.

### Región Crítica o de Rechazo



**Figura 27.** Región Crítica o de Rechazo

$F_{\alpha, df1, df2}$ , es el valor crítico que separa las regiones de aceptación y rechazo de la hipótesis nula, con un determinado nivel de significancia ( $\alpha = 0.05$ ).

En la tabla de ANDEVA se calcularon los valores de  $F_b$  (bloques, tiempo) y  $F_c$  (tratamientos), tanto para DQO, como para Color, valores que se analizan dentro de la gráfica para determinar la región en la que se encuentran y así rechazar o no la hipótesis nula. (Anexo 8)

#### Procedimiento para Color

##### a. Datos

$$F_c = 6.1343 \quad F_{\alpha, df1, df2} = F_{(t-1), (t-1)(n-1)} = F_{(8-1), (8-1)(5-1)} = F_{7,28} = 2.36$$

$$F_b = 53.7314 \quad F_{\alpha, df1, df2} = F_{(n-1), (t-1)(n-1)} = F_{(5-1), (8-1)(5-1)} = F_{4,28} = 2.71$$

##### b. Hipótesis

$$F_c > 2.36: H_0 \qquad F_b > 2.71: H_0$$

$$F_c < 2.36: H_a \qquad F_b < 2.71: H_a$$

c. Nivel de significación

$\alpha = 0.05$  para  $F_c$  y  $F_b$

d. Región Crítica

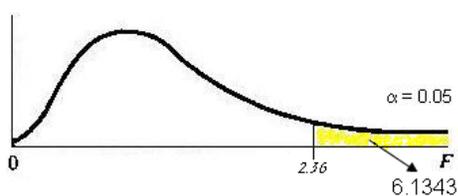


Figura 28. Región crítica  $F_c$  para Color

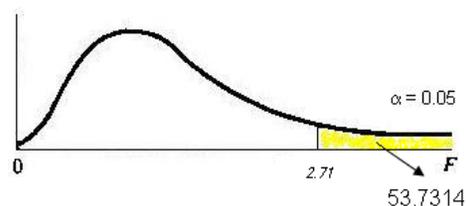


Figura 29. Región crítica  $F_b$  para Color

e. Decisión y conclusión

- $F_c > 2.36$ , se rechaza la hipótesis nula
- $F_b > 2.71$ , se rechaza la hipótesis nula

Por lo tanto, en ambos casos se considera que existen diferencias significativas entre los tratamientos y en el tiempo, es decir, la disminución de color depende de estas dos variables, generando la posibilidad de elegir entre los 8 tratamientos, el más eficiente. (Mendenhall, *etal* 1997).

**Procedimiento para DQO**

a. Datos

$$F_c = 10.8406 \quad F_{\alpha, df1, df2} = F_{(t-1), (t-1)(n-1)} = F_{(8-1), (8-1)(5-1)} = F_{7,28} = 2.36$$

$$F_b = 0.7352 \quad F_{\alpha, df1, df2} = F_{(n-1), (t-1)(n-1)} = F_{(5-1), (8-1)(5-1)} = F_{4,28} = 2.71$$

b. *Hipótesis*

$$F_c > 2.36: H_0 \qquad F_b > 2.71: H_0$$

$$F_c < 2.36: H_a \qquad F_b < 2.71: H_a$$

c. *Nivel de significación*

$\alpha = 0.05$  para  $F_c$  y  $F_b$

d. *Región Crítica*

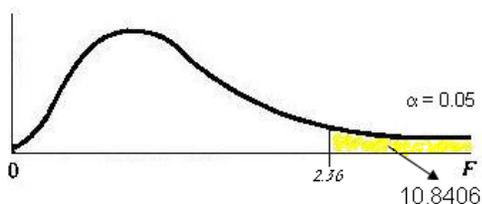


Figura 30. Región crítica  $F_c$  para DQO

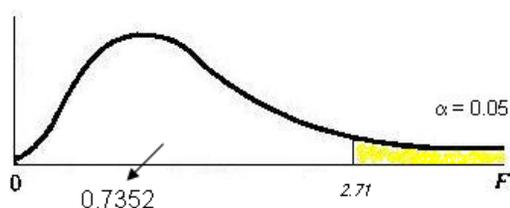


Figura 31. Región crítica  $F_c$  para DQO

e. *Decisión y conclusión*

- $F_c > 2.36$ , se rechaza la hipótesis nula, por lo tanto, al menos un tratamiento es diferente a los demás.
- $F_b < 2.71$ , cae en la región de aceptación de  $H_0$

Aunque  $F_b$  no cae en la región de rechazo, esto no implica necesariamente que las medias de bloques (es decir, el tiempo) sean iguales, o que el bloqueo no tenga importancia; porque llegar a esta conclusión equivaldría a aceptar la hipótesis nula, y aquí se debe tener cuidado en cometer un error Tipo II (aceptar  $H_0$  cuando  $H_a$  es verdadera). Esto es justificado en que para todos los tratamientos la DQO varía con respecto al tiempo aumentando y disminuyendo de manera impredecible para este caso en particular, ya que se esperaría que si no disminuye por lo menos se mantenga constante, situación que no ocurre

en la mayoría de los tratamientos. Por lo tanto, no se aceptará la hipótesis nula para los bloques ya que se considera que la DQO si varía significativamente en el tiempo.

Por lo anterior los tratamientos y la variable tiempo, son importantes para evaluar la DQO dentro del proceso.

### 7.3.3 Diferencia Mínima Significativa

Al finalizar el Análisis de Varianza y rechazar la hipótesis nula, confirmando de esta manera que hay diferencias entre los tratamientos, se procede a identificar entre cuales de ellos existen diferencias significativas y así concluir cual es el mejor proceso para tratar los desechos. Para tal fin se recurre a aplicar dos pruebas de comparación múltiple; Prueba de Tukey y de Duncan, las cuales comparan todos los posibles pares de tratamientos, sin embargo, aunque los dos procedimientos son muy similares, la Prueba de Tukey no detecta todas las diferencias, mientras que la de Duncan si lo hace.

#### 7.3.3.1 Prueba de Diferencia Significativa Honesta (DSH) de Tukey

$$DSH = q_{\alpha, K, gl_{error}} \sqrt{\frac{S^2_{error}}{n}}$$

Donde:

$q_{\alpha}$  = nivel de significación

K = número de tratamientos

$gl_{error}$  = grados de libertad del error

$S^2_{error}$  = varianza del error

n = número de bloques

El valor  $q_{\alpha, k, gl_{error}}$  se obtiene de la Tabla de Tukey (Anexo 9), para 39 grados de libertad ( $gl_{error}$ ), interpolando entre 30 y 40 y un  $\alpha$  de 0.05

**Tabla 15.** Cálculo Prueba de Tukey

PARAMETRO	$\alpha$	K	gl error	$q_{\alpha,k,glerror}$	n	S <sup>2</sup> error	DSH
DQO	0.05	8	39	4.528	5	5699.941	<b>152.8821</b>
COLOR						2.76661E-05	<b>0.0107</b>

El valor de DSH, indicará el rechazo en el Análisis de Varianza, si al hacer la diferencia entre cada uno de los tratamientos (DQO y Color), estos valores resultan mayores que dicho parámetro, puesto que habrá diferencia significativa entre cada par de tratamientos.

**Tabla 16.** Diferencias entre las medias de los ocho tratamientos para DQO

Orden decreciente	Orden creciente							
	T5	T1	T6	T2	T8	T3	T7	T4
T4	261.380	247.769	222.060	198.367	77.129	25.962	21.677	-
T7	239.704	226.093	200.383	176.690	55.452	4.285	-	-
T3	235.419	221.808	196.098	172.405	51.167	-	-	-
T8	184.252	170.641	144.931	121.238	-	-	-	-
T2	63.014	49.403	23.693	-	-	-	-	-
T6	39.320	25.710	-	-	-	-	-	-
T1	13.611	-	-	-	-	-	-	-
T5	-	-	-	-	-	-	-	-

**Tabla 17.** Diferencias entre las medias de los ocho tratamientos para COLOR

Orden decreciente	Orden creciente							
	T8	T4	T6	T7	T1	T3	T2	T5
T5	0.0172	0.0168	0.0110	0.0102	0.0096	0.0056	0.0054	-
T2	0.0118	0.0114	0.0056	0.0048	0.0042	0.0002	-	-
T3	0.0116	0.0112	0.0054	0.0046	0.0040	-	-	-
T1	0.0076	0.0072	0.0014	0.0006	-	-	-	-
T7	0.0070	0.0066	0.0008	-	-	-	-	-
T6	0.0062	0.0058	-	-	-	-	-	-
T4	0.0004	-	-	-	-	-	-	-
T8	-	-	-	-	-	-	-	-

### Resultados de la Prueba de Diferencia Significativa Honesta (DSH) de TUKEY

Las siguientes representan las medias de los tratamientos que se encuentran que son significativamente diferentes:

- **DQO**

T4 y T5,	T4 y T1	T4 y T6	T4 y T2
T7 y T5,	T7 y T1	T7 y T6	T7 y T2
T3 y T5,	T3 y T1	T3 y T6	T3 y T2
T8 y T5,	T8 y T1		

- **COLOR**

T5 y T8,	T5 y T4	T5 y T6
T2 y T8,	T2 y T4	
T3 y T8,	T3 y T4	

#### 7.3.3.2 Prueba de Rango Múltiple de Duncan

$$D_p = d_{\alpha, p, g_{\text{error}}} \sqrt{\frac{S^2_{\text{error}}}{n}}$$

Donde:

$d_{\alpha, p}$  = Nivel de significación

$p$  = Número de medias, toma valores entre 2 y  $K$  ( $K$  número de tratamientos)

$g_{\text{error}}$  = Grados de libertad del error

$S^2_{\text{error}}$  = Varianza del error

$n$  = Número de bloques

El valor  $d_{\alpha, p, g_{\text{error}}}$  se obtiene de la Tabla de Duncan (Anexo 10), para 39 grados de libertad ( $g_{\text{error}}$ ) interpolando entre 30 y 40; un  $\alpha$  de 0.05 y  $2 \leq p \leq 8$ .

**Tabla 18.** Cálculo Prueba de Duncan para DQO ( $\alpha = 0.05$ )

p	gl <sub>error</sub>	n	S <sup>2</sup> error	d <sub><math>\alpha</math>,p,glerror</sub>	Dp
2	39	5	5699.941	2.863	96.6655
3				3.013	101.7301
4				3.102	104.7350
5				3.173	107.1323
6				3.223	108.8204
7				3.272	110.4749
8				3.302	111.4878

**Tabla 19.** Cálculo Prueba de Duncan para COLOR ( $\alpha = 0.05$ )

p	gl <sub>error</sub>	n	S <sup>2</sup> error	d <sub><math>\alpha</math>,p,glerror</sub>	Dp
2	39	5	2.76661E-05	2.863	0.0067
3				3.013	0.0071
4				3.102	0.0073
5				3.173	0.0075
6				3.223	0.0076
7				3.272	0.0077
8				3.302	0.0078

Como siguiente paso se ordenan las medias de los tratamientos en orden creciente para establecer los “rangos”, por ejemplo, para color:

**T8**      **T4**      **T6**      **T7**      **T1**      **T3**      **T2**      **T5**  
 (0.0256)   (0.0260)   (0.0378)   (0.0326)   (0.0332)   (0.0372)   (0.0374)   (0.0428)

El rango entre las medias máxima y mínima se compara con  $D_8$ , entonces:

$T_5 - T_8 = 0.0172 > D_8 (0.0078)$ , por lo tanto existe diferencia significativa entre los tratamientos 5 y 8 ( $\mu_5 \neq \mu_8$ )

El próximo paso es comparar subconjuntos de 7 medias con el rango  $D_7$

$T_5 - T_4 = 0.0168 > D_7$ , entonces  $\mu_5 \neq \mu_4$

$T_2 - T_8 = 0.0118 > D_7$ , entonces  $\mu_2 \neq \mu_8$

Como los dos exceden el rango  $D_7$  se subdividen los dos subconjuntos en conjuntos de 6 medias

$$T5 - T6 = 0.0110 > D_6, \text{ entonces } \mu_5 \neq \mu_6$$

$$T2 - T4 = 0.0114 > D_6, \text{ entonces } \mu_2 \neq \mu_4$$

$$T3 - T8 = 0.0116 > D_6, \text{ entonces } \mu_3 \neq \mu_8$$

Nuevamente estos exceden de 6, entonces estos se subdividen en subconjuntos de 5 medias

$$T5 - T7 = 0.0102 > D_5, \text{ entonces } \mu_5 \neq \mu_7$$

$$T2 - T6 = 0.0056 < D_5, \text{ entonces } \mu_2 = \mu_6$$

$$T3 - T4 = 0.0112 > D_5, \text{ entonces } \mu_3 \neq \mu_4$$

$$T1 - T8 = 0.0076 > D_5, \text{ entonces } \mu_1 \neq \mu_8$$

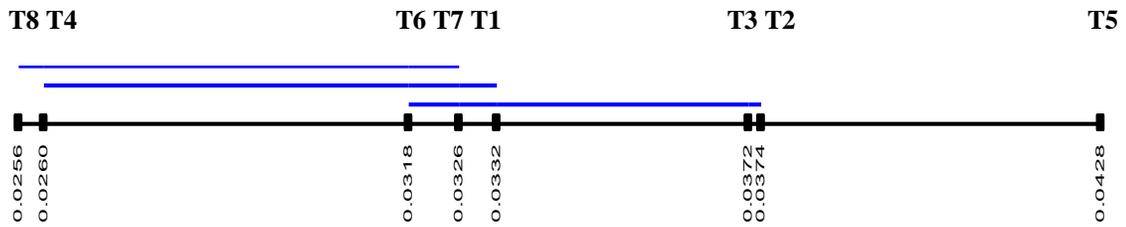
Como las medias para los tratamientos 3176 están incluidos en el conjunto 23176 que fue declarado no significativo, los rangos de las medias en el subconjunto 3176 no se comparan con  $D_4$ ; solamente los rangos de las medias en el subconjunto 1764 y el subconjunto 5231, se comparan con  $D_4$ ; por lo tanto:

$$T1 - T4 = 0.0062 < D_4, \text{ entonces } \mu_1 = \mu_4$$

$$T5 - T_{T1} = 0.0096 = D_4, \text{ entonces } \mu_5 = \mu_1$$

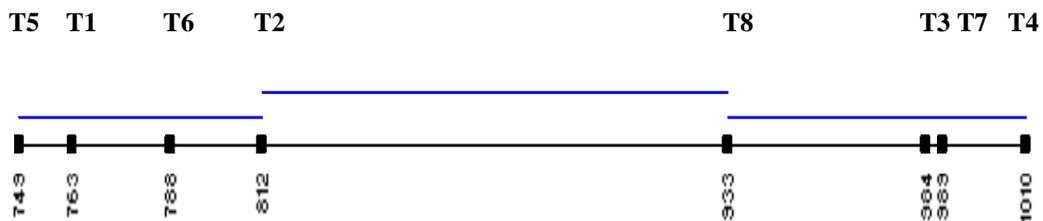
$$T7 - T8 = 0.0070 < D_4, \text{ entonces } \mu_7 = \mu_8$$

Como se encontraron todos estos subconjuntos NO significativos, el proceso termina y los resultados se muestran a continuación en la siguiente figura:



**Figura 32.** Subrayado de Duncan para Color

En este punto se puede concluir que los tratamientos 8 y 4 son significativamente menores que el 5; el tratamiento 8 es significativamente menor que el 1 y que los demás tratamientos no son significativamente diferentes con relación a la degradación del contaminante en el proceso que se asocio a la disminución de color. Este mismo procedimiento estadístico (Prueba de Duncan) se aplicó para la prueba de DQO, obteniéndose los siguientes resultados (Mendenhall, 1997)



**Figura 33.** Subrayado de Duncan para DQO

Observando la gráfica, se concluye que los tratamientos 5, 1 y 6 son significativamente menores que los tratamientos 3, 7 y 4, razón que los convierte en los más eficientes, además no hay diferencias significativas entre los mismos tratamientos de los conjuntos 4738 y 2615, ocurriendo lo mismo con los tratamientos 8 y 2.

- Después de realizar el análisis estadístico, se concluyó que el mejor tratamiento para la degradación de color del contaminante, es el aob<sub>3</sub>, el cual presenta las siguientes condiciones: 500 ppm de catalizador TiO<sub>2</sub> y 4mL de agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 7.4 ANÁLISIS DE LA APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO SELECCIONADO A LOS DESECHOS DE LABORATORIO

Con la selección del tratamiento más adecuado en la estandarización del proceso, se eligieron los desechos líquidos que se generan en mayor cantidad en el laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria (Tabla 19) para la aplicación del proceso fotocatalítico, realizando cada ensayo por duplicado.

Debido a que algunos desechos presentaban hongos, fue necesario filtrarlos antes de ingresarlos al fotorreactor y en todos se ajustó el pH a 9.2 unidades para iniciar el tratamiento.

**Tabla 20.** Desechos seleccionados para aplicar el tratamiento seleccionado

Desecho	Concentración inicial de Fenolftaleína (ppm)	Volumen (mL)
Estandarización de NaOH (LA 3-nuevo)	4.1	1032
Estandarización de NaOH (LA 5-nuevo)	4.4	772
Titulación de Ácido Acético (LA 5-nuevo)	4.6	1012

Los resultados obtenidos se grafican en la figura 24 y se relacionan en las tablas 20, 21 y 22. Las condiciones para esta aplicación fueron 500 ppm de TiO<sub>2</sub> y 2600 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de acuerdo al tratamiento elegido con el análisis estadístico.

**Tabla 21.** Resultados obtenidos al tratar el desecho LA 3 (Estandarización de NaOH)

Ensayo				Replica		
Hora	Color	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Color	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )
0	0,057	0,345	866,283	0,057	0,437	1098,173
2	0,046	0,379	951,981	0,045	0,378	949,461
4	0,010	0,368	924,255	0,011	0,366	919,214
6	0,008	0,354	888,968	0,010	0,351	881,406
8	0,007	0,352	883,927	0,007	0,350	878,886

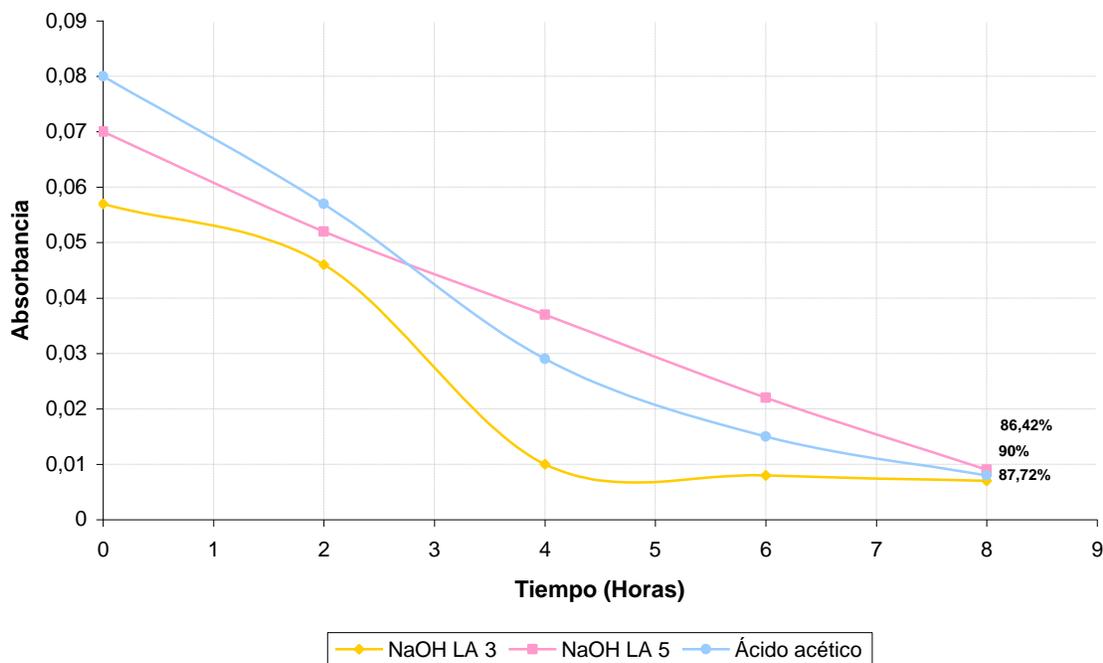
**Tabla 22.** Resultados obtenidos al tratar el desecho LA 5 (Estandarización de NaOH)

Ensayo				Replica		
Hora	Color	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Color	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )
0	0,07	0,365	916,693	0,07	0,364	914,173
2	0,052	0,397	997,351	0,05	0,396	994,830
4	0,037	0,384	964,584	0,035	0,382	959,543
6	0,022	0,377	946,940	0,021	0,379	951,981
8	0,009	0,358	899,050	0,010	0,355	891,488

**Tabla 23.** Resultados obtenidos al tratar el desecho LA 5 (Titulación de Ácido Acético)

Hora	Color	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )
0	0,08	0,395	992,310
2	0,057	0,413	1037,679
4	0,029	0,387	972,145
6	0,015	0,369	926,775
8	0,008	0,361	906,611

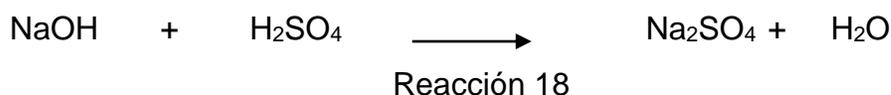
Figura 34. Disminución de color en los desechos



En la Figura 34 se observan los porcentajes de disminución de color de los desechos seleccionados los cuales fueron: 87.72% para el desecho de estandarización de NaOH (LA 3-nuevo); 86.42% para el estandarización de NaOH (LA 5-nuevo) y 90% para el de titulación de ácido acético. Estos porcentajes son mayores comparados con los que se obtuvieron en la estandarización del proceso, lo que corrobora que el tratamiento elegido fue adecuado para la degradación de color de la fenoltaleina.

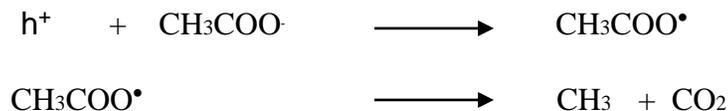
- En el desecho de estandarización de NaOH (LA 3-nuevo), se observa que hasta la cuarta hora se presenta disminución de color, y que a partir de este momento, se mantienen casi constantes los valores de absorbancia, razón por la cual, se sugiere que al tratar este desecho, se puede finalizar el proceso a las cuatro horas, garantizando una óptima remoción del color, pero no una completa mineralización del contaminante. Es importante destacar, que este

porcentaje de disminución de color es mayor que el obtenido en la estandarización del proceso, lo anterior se puede explicar porque al contener NaOH y reaccionar con el ácido sulfúrico (contenido también en el desecho), se forma sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), el cual posiblemente, al disociarse en  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  (Reacción 18), y al ser el Na de carga positiva, este se absorbe en la superficie del  $\text{TiO}_2$  (cargado negativamente), atrapando los electrones ( $e^-$ ) generados en el proceso, disminuyendo así, el proceso de recombinación y elevando la degradación de la fenoltaleina (Tang y Chen, 2004).



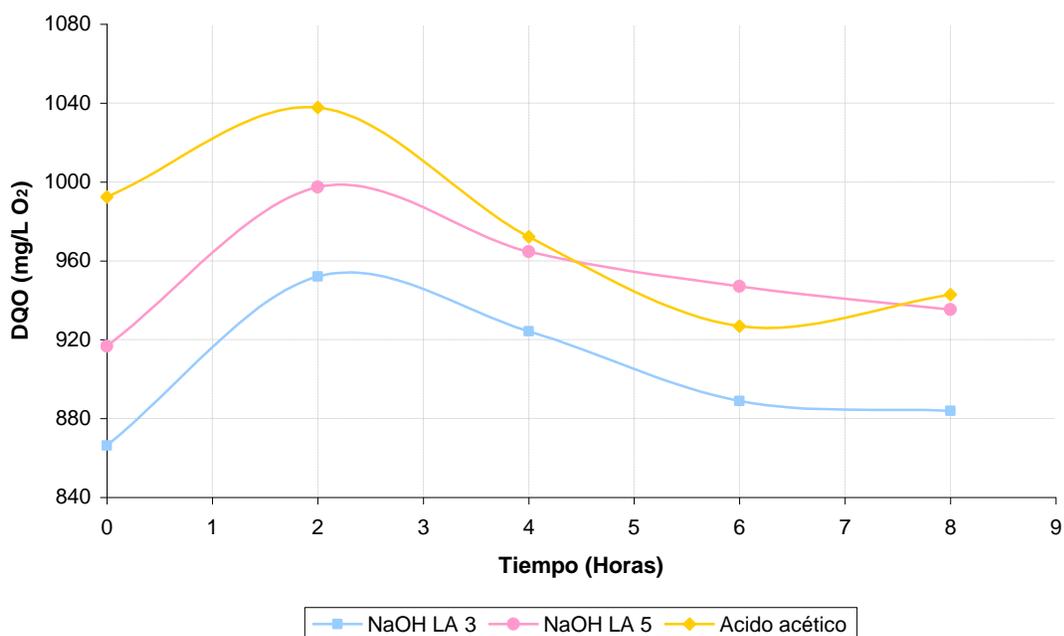
- Para el desecho de estandarización de NaOH (LA 5-nuevo), se obtiene una menor degradación de color, comparada con las obtenidas en la estandarización del proceso y con el desecho LA 3, presentando una tendencia lineal. Este desecho, a pesar de tener las mismas características del anterior, muestra una degradación más baja, posiblemente esto se deba a que por la transferencia de cargas ocurridas en la superficie del catalizador, el pH de la solución disminuya, cargándose éste positivamente. En presencia de sulfato de sodio, es probable que los iones sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), migren a la superficie del  $\text{TiO}_2$  en busca de huecos ( $h^+$ ) y  $\cdot\text{OH}$ , formando radicales  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , los cuales son capaces de oxidar compuestos orgánicos, aunque en menor proporción que los radicales hidroxilo (Galindo, Jacques y Kalt, 2001).
- El porcentaje de degradación de color obtenido al tratar el desecho de titulación ácido acético, fue el más alto, comparado con los obtenidos en los desechos y en la estandarización del proceso, este hecho se explica, porque al formarse acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) en la solución, y al disociarse en  $\text{Na}^+$  y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , juntos eviten la recombinación atrapando los  $e^-$  y los  $h^+$ , respectivamente, además es probable que los radicales metilo ( $\text{CH}_3^{\cdot}$ ),

reaccionen de la misma forma que los radicales hidroxilo (Reacción 19), aumentando así la eficiencia del proceso (Grela, *etal*,1996)



Reacción. 19

Figura 35. Mineralización de Fenoltaleina en los desechos

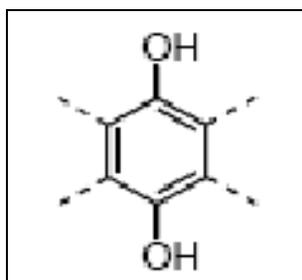


Como se observa en la figura 34, la DQO se comportó de igual manera a los anteriores ensayos, presentando inflexiones durante todo el proceso, esto es explicable porque se utilizó el agente oxidante peróxido de hidrógeno, uno de los causantes de la posible generación de hidroquinonas (Enciclopedia de Tecnología química, 1962) que afectaban la DQO, por lo tanto no es posible realizar un análisis confiable de la mineralización de los desechos en el proceso, basándose en esta prueba.

## 7.5 ANÁLISIS FINAL

Finalizados los análisis de cada uno de los ensayos realizados, es importante destacar que los porcentajes de disminución de color y de mineralización obtenidos, son muy bajos, considerando el prolongado tiempo de tratamiento fotocatalítico, aplicado a las muestras sintéticas y a los desechos. Lo anterior, considerando que en la mayoría de fuentes bibliográficas consultadas el tiempo máximo es de 6 horas; este hecho podría explicarse porque:

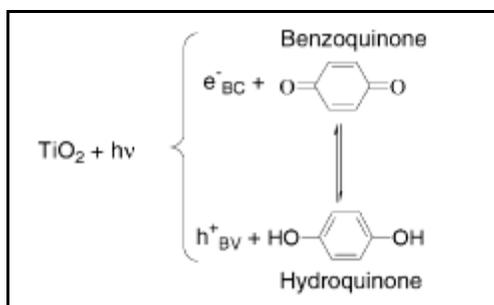
- La superficie del  $\text{TiO}_2$  en medio básico, se carga negativamente, desde un pH cercano a su punto isoelectrico (7 unidades) (Tang y Chen, 2004) y la fenoltaleina en presencia de una base pierde  $\text{H}^+$  y forma el anion  $\text{Fn}^{2-}$  (Reacción 1); por lo tanto, quedando con cargas negativas, el contaminante y la superficie del catalizador, es probable, que ellos se repelen en el proceso fotocatalítico, complicando la degradación del contaminante y aumentando de esta manera, la duración del tratamiento.
- Aunque se esperaría que la hidroquinona fuese más reactiva, como lo han explicado algunos autores (Moncayo, 2006), dada la simetría de esta molécula (Figura 37), la cual favorece su reactividad, es posible que la velocidad de degradación de la hidroquinona sea baja, en este proceso, por dos razones:



**Figura 36.** Representación esquemática para ataque electrofílico del radical  $\cdot\text{OH}$  en la hidroquinona

a) Por el equilibrio de adsorción-desorción de éste compuesto sobre el catalizador, que es una etapa primordial en los procesos heterogéneos, y el cual no es favorecido por la posición de los grupos  $-OH$ , ya que solo uno de ellos interacciona con la superficie del catalizador.

b) Por la tautomería ceto-enolica de la hidroquinona, dado el efecto oxidoreductor. La Benzoquinona es uno de los productos intermedios de la degradación de Hidroquinona, la cual puede ser reducida a hidroquinona por los electrones de la banda de conducción del semiconductor  $TiO_2$ . Simultáneamente, la hidroquinona puede ser oxidada a benzoquinona por los huecos en la banda de valencia, disminuyendo este efecto, la razón de degradación de hidroquinona considerablemente (Rincón, Pulgarin, Y Adler, 2001).



**Figura 37.** Efecto tautomérico ceto-enólico oxidoreductor de la hidroquinona

## 8. CONCLUSIONES

- La fotocatalisis heterogénea mediada por semiconductores, es una técnica adecuada para el tratamiento de los desechos líquidos con presencia de fenolftaleina, generados en los laboratorios de análisis químico de la Universidad del Cauca, como se pudo demostrar en esta investigación.
- Con la estandarización del proceso se determinó que las condiciones óptimas para el tratamiento fotocatalítico de los desechos líquidos con presencia del indicador ácido-base fenolftaleina son: 500 ppm de catalizador Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ), 2600 ppm de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y un tiempo de exposición de luz UV de ocho horas, ya que a estas condiciones se obtuvo el porcentaje de degradación más alto (86.54%) de todos los ensayos realizados.
- Al aplicar las condiciones determinadas a los desechos con presencia de fenolftaleina, se obtuvieron buenos resultados, ya que se observó una degradación del contaminante, evidenciado en la disminución de color, corroborando que el proceso de fotocatalisis heterogénea es adecuado para el tratamiento de este tipo de desechos líquidos.
- Los porcentajes de degradación alcanzados en los desechos fueron: 87.72%, para el de estandarización de NaOH (LA 3-nuevo); 86.42% para el de estandarización de NaOH (LA 5-nuevo) y 90% para el proveniente de la titulación de ácido acético, siendo el promedio de estos (88%), mayor que el porcentaje obtenido con la muestra sintética (86.54%), evidenciando que las condiciones del proceso son las adecuadas. Cabe resaltar que a estas condiciones el tratamiento, es viable económicamente, ya que las cantidades de catalizador y agente oxidante utilizadas son bajas (con 1.0g de  $\text{TiO}_2$  se pueden tratar 2L de desecho). Además, dada la importancia de desactivar este tipo de residuos tan tóxicos, la inversión en el tratamiento, resulta mínima.

- El bajo porcentaje de remoción de materia orgánica en el tratamiento a<sub>0b0</sub> con 500 ppm de catalizador, posiblemente se presentó porque no se adicionó peróxido de hidrógeno, el cual aumenta la eficiencia del proceso, cuando es adicionado en cantidades adecuadas.
- No fue posible conocer el verdadero porcentaje de mineralización de la materia orgánica, que generaba el tratamiento fotocatalítico al contaminante, dado que la técnica de DQO utilizada para el seguimiento de la mineralización, presentó inconvenientes por la posible generación de hidroquinonas en el proceso.
- El sistema implementado para llevar a cabo este proceso, fue bueno, ya que al tener la posibilidad de recircular la muestra para tener una operación adicional de agitación, permitió que el TiO<sub>2</sub> permaneciera suspendido en la mezcla y así darle el carácter de fase heterogénea al proceso, característica esencial para que el semiconductor pueda ser excitado a lo largo del fotoreactor por la radiación que le emite la luz ultravioleta y de esta manera brindarle la eficiencia requerida al tratamiento.
- En general, el conjunto TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la lámpara ultravioleta seleccionadas, fueron una buena combinación para la oxidación del contaminante orgánico fenoltaleina, por una parte el peróxido de hidrógeno es un agente oxidante efectivo, un aditivo deseable ecológicamente, ya que durante su descomposición únicamente genera agua y oxígeno; el dióxido de titanio degussa P-25 es insoluble, fotoestable, no tóxico, es poroso, tiene una buena área superficial (característica que le atribuye la eficiencia al proceso) y no sufre transformaciones químicas, comportándose como un verdadero catalizador; y finalmente la longitud de onda (254nm) de la lámpara tiene la capacidad necesaria para generar en el semiconductor los pares electrón-hueco.

- La fotocatalisis heterogénea, puede ser el sistema a implementar en los laboratorios de análisis químico de la Universidad del Cauca, para el tratamiento de desechos líquidos similares a los estudiados en esta investigación, por ser una tecnología limpia, de gran efectividad y no costosa, además, de arrojar buenos resultados de degradación, como se determinó en esta investigación con la fenoltaleina.
- Con la experiencia adquirida a través de la investigación se ha logrado alcanzar un nivel de conocimientos con los que se podrá llegar a realizar una difusión de la tecnología y proponerla a los laboratorios de otras instituciones que tengan problemas con la disposición final de los desechos líquidos con presencia de indicadores ácido-base.

## 9. RECOMENDACIONES

- Dados los inconvenientes que presentó la técnica de DQO, por la reducción que posiblemente le generaban las hidroquinonas al  $\text{Cr}^{+6}$ , sería necesario para corroborar el seguimiento de la mineralización en el proceso, utilizar la técnica de COT, dado que es la más aplicada en este tipo de procesos oxidativos.
- Para posteriores trabajos, se recomienda utilizar concentraciones más bajas de  $\text{TiO}_2$ , que las utilizadas en esta investigación, y también realizar ensayos con  $\text{TiO}_2$  comercial, ya que es probable que se obtengan similares remociones a las obtenidas, y de esta manera se puedan disminuir aún más los costos de operación, además que demasiada cantidad de catalizador en el sistema impide el paso de la radiación UV, inhibiendo la activación del fotocatalizador.
- Cuando se utilizaron altas concentraciones de  $\text{TiO}_2$ , se presentaron inconvenientes por la separación de estas partículas de la muestra, dado su reducido tamaño, por lo tanto sería recomendable utilizar el dióxido de titanio inmovilizado, que no requiere una etapa extra de filtración, centrifugación, y/o ultrafiltración; ni requiere de mecanismos de agitación, para evitar la precipitación del catalizador, disminuyendo con esto los costos en el proceso.
- Es posible que altas concentraciones de peróxido, éste reaccione con la superficie del catalizador, disminuyendo la eficiencia de degradación del contaminante, por lo tanto, se recomienda que para futuras aplicaciones de este tratamiento, se trabaje con una menor cantidad de este agente oxidante, para evitar desperdicios del mismo e incrementos en los costos de operación.

- Teniendo en cuenta que el oxígeno molecular disminuye la recombinación entre los dos portadores ( $e^-$  y  $h^+$ ), por el anión peróxido  $O_2^-$  que forma en la superficie del catalizador, para atacar compuestos orgánicos, sería recomendable airear el sistema, para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico.
- Se recomienda que en un futuro diseño de reactores, para la implementación de esta misma técnica, se aumente lo suficiente el área de contacto entre la lámpara y el fotoreactor, para introducir un buen sistema de agitación que evite la precipitación del catalizador, además de que este tendría un campo más amplio de acción para llevar a cabo las reacciones de oxidación - reducción incrementando la eficiencia del proceso.
- Para un mejor seguimiento del proceso fotocatalítico, no solo en el caso de la degradación de la fenolftaleina, sino para la de diferentes contaminantes, se recomienda la aplicación de técnicas cromatográficas como el HPLC, y espectrofotométricas como el infrarrojo, para la identificación de productos intermedios en el proceso, lo que llevaría a determinar un posible posttratamiento y así obtener una degradación total del contaminante.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

- Augugliaro, Vincenzo, Baiocchi, Claudio; Bianco, Lessandra; Garcia-Lopez, Elisa; Loddo, Victorio; Malato, Sixto; Marci, Giuseppe; Almisano, Leonardo; Pazzi, Marco; Pramauro, Edmundo. (2002). Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> under solar irradiation. (En red) Disponible en: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere); p: 1224-1228. Visitada abril de 2006.
- Ayres, Gilbert H (1997). Análisis Químico Cuantitativo. Segunda edición. Industria editorial Harla. México; p: 461-471.
- Blanco, J; Malato, S. (2002). Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: Estado del arte. Editor. Miguel Blesa, red CYTED VIII-G. Cáp. 3. p: 417-425.
- Candal Roberto J., Bilmes Sara y Blesa Miguel A (2002). Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica. Universidad de Buenos Aires; p: 81-101.
- Catalina F, Bruna J. M (1997). Principios de Colorimetría Práctica, sistema CIE de medida diferencial de color. Revista de Plásticos Modernos. Vol. 73; No. 488; p: 164-173.
- CEPIS (2000). Aporte de diferentes mecanismos de remoción de sustancias orgánicas en aguas residuales industriales. (En red). Disponible en: <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsaidis/aresidua/i-168.pdf>. Visitada en Junio, 2005.
- Cooper H. Langford, (2001). University of Calgary Photocatalysis Advanced Oxidation Processes, Especialy Photocatalytic.
- Corporación Iberoamericana (2003). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. (En red). Disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/cyted/default.htm>. Cyted, Ciencia Y Tecnología Para El Desarrollo. Visitada en febrero de 2005.
- Dakin, H.D; Chem, J. Am. (2000). Reacciones Orgánicas más Comunes (Reacción de Dakin); p: 42. (En red). Disponible en: <http://www.ugr.es/~quiorred/qog/reac/dakin/ficha.htm>. visitada en mayo de 2006.

- Dennet, K.E; Amirtharajah, A; Moran, T.F; Gould, J.P (1996). Coagulation its effect on organic matter. *Journal Water.WKS.Ass.* Vol. 88, No. 4; p: 129-142.
- Dionysiou Dionysios, Cuidan Makram, Baudin Isabelle, Lainé Jean-Michel. (2004). Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organiccontaminants-synergism and inhibition in a continuous-modephotocatalytic reactor.
- Dingwang, Chen; Ajay, K. Ray (1999). Photocatalytic Kinetics of Phenol and its Derivatives over UV Irradiated TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 23; p: 143-157.
- Doménech, Xavier; Jardim, Wilson; Litter, Martha (2003). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. (En red). Disponible en: [www.solarwater.es](http://www.solarwater.es). Visitada en Noviembre, 2005.
- Doménech Xavier, Litter Marta, Mansilla Héctor. (2002). Remoción de contaminantes metálicos. (En red). Disponible en: [www.solarwater.es](http://www.solarwater.es). Visitada en febrero, 2006.
- Dunnick and Hailey (1996). *Cancer Research*; p: 56.
- Edwards, M. (1997). Predicting DOC removal during enhanced coagulation. *Journal Water .WKS. Ass.* Vol. 85, No. 5;; p: 78-89.
- Fernandez, J (2002). Factorial experimental design of orange II photocatalytic discolouration. En: *Journal of photochemistry and phoyobiology.* No. 151; p: 213-219.
- Fernández J, Kiwig, Baeza J, J. Freer. Lizama C, Mansilla H.D. (2003). Orange II photocatalysis on immobilised TiO<sub>2</sub> Effect of the pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Ficha de seguridad fenolftaleina. (En red). Disponible en: <http://www.segulab.com/fenolftaleina.htm>. Visitada en enero de 2006.
- Fogler, H. Scott. (2001). Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. México. Tercera edición. Pearson Educación; p: 287.
- Fujishima, Akira; Rao, Tata N; Tryk, Donald A (2000). Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1; p: 1-21.
- Fundación polar (2004). El mundo de la química. Fascículo 21. (En red). Disponible en: <http://www.fpolar.org.ve/quimica/fasciculo21.pdf#search=%22uso%20fenolftaleina%22>. Visitada en septiembre de 2005.

- Galindo, Catherine; Jacques Patrice; Kalt André (2001). Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74); p: 50-51.
- Garcés Giraldo, Luis Fernando (2003). Fotocatálisis con  $\text{TiO}_2$  de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Tesis Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería. Medellín; p: 220
- Garcés Giraldo, Luis Fernando; Mejia Franco, Edwin Alejandro; Santamaría Arango, Jorge Julián (2003). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista Lasallista de investigación. Vol. 1; p: 83-90.
- Garcés Giraldo, Luis Fernando y Peñuela Mesa (2004). Fotocatálisis de aguas residuales de la industria textil utilizando colector solar. En: Revista Lasallista de Investigación. Corporación Universitaria Lasallista. Medellín. Vol. 1; No. 1; p: 7-14.
- Garcia J., Diez F (1989). Métodos Alternativos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales. Ingeniería Química. Madrid; p: 151-157.
- Gil, L. H (1998). Degradación biológica del fenol por lodos activados: respuesta del sistema al incremento de carga. DYNA Revista Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, No.125; p: 36-40.
- Gogate Parag R y Pandit Aniruddha B (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Res. 8. p: 501-555.
- Gómez, L y otros (2000). Fotooxiación de vertidos químicos. Revisión y experiencia de procesos de oxidación avanzada. Gaiker, centro tecnológico. Ingeniería Química. No. 371. Madrid. p: 211-216.
- Grela, María Alejandra; Loeb, Bárbara; Loeb, Gloria, Lagorio, María Gabriela, San Román, Enrique. (2002). Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos; p: 109-110.
- Grosso, J.L; Díaz, M.P; León, D (1995). Biodegradación de los fenoles en aguas residuales de la industria petrolera. Revista ciencia, tecnología y Futuro Vol. 1; No. 1; p: 5-15.
- Hachem C; Bocquillon F; Zahraa O; Bouchy M. (2002). Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process.

- Hart, Harold; Hart, David J; Craine Leslie E (1997). Química Orgánica. McGraw- Hill. México; p: 638-372.
- Hincapié, Pérez Margarita; Marín Sepúlveda, Juan Miguel (2003). La fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas. En: Revista Ingenierías. Universidad de Medellín; p: 88-86.
- Hincapié, Gina M; Granda, Carlos F; Marín, Juan M; Ríos, Luís A y Restrepo, Gloria (2004). Estudio de la degradación de E.coli empleando un fotorreactor de discos impregnados y un motorreactor tipo fuente. Memorias congreso Colombiano de Ingeniería Química, las cadenas productivas. Manizales, Colombia; p: 10-11.
- ITT Instituto tecnológico de Tijuana (1998) Económico método para separar metales pesados del agua. En: <http://www.icp.csic.es/cyted/B1.html>; Visitada en Octubre, 2004.
- Kemmer, Frank (1989) Manual del agua Tomo 1. Editorial Mc Graw Hill. México; p: 13-2.
- Kirk Raymond, E, y Othemer Donald F (1972). Enciclopedia de Tecnología Química. Tomo IV, VIII y IX. Primera edición. Unión tipográfica editorial Hispana-Americana. México; p: 458; 869-873; 243-247.
- Lee, Gun Dae; Jung, Soon Ki; Jeong, Yeon Ju (2003). Photocatalytic Decomposition of 4-Nitrophenol Over Titanium Silicalite (TS-1) Catalysts. Applied Catalysis A: General 239; p: 197-208.
- Litchfield, Carol (1996) La biorremediación: tecnología innovadora para el tratamiento de la contaminación. Revista noticias de seguridad. Febrero; p: 4-10.
- Litter, M. y H. Mansilla (2003). Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina. Proyecto OEA AE 141/2001
- López Galán, Jorge Enrique. (2004). Guía practica para tratamiento de desechos de los análisis de DQO. Universidad del Valle. Santiago de Cali, 2004; p: 1-3.
- Luck, Yue Po (1997). Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment. Vol. 35; No 4; p: 192-196.

- Ljubas, Davor, (2005). Solar photocatalysis a possible step in drinking water treatment. En: Elsevier; science direct; p: 1700-1701.
- Maldonado M.I, Malato S, Oller I, Gernjak W, Blanco, Alarcón. Plataforma Solar de Almería- CIEMAT. Proyecto CADOX: tecnología para el tratamiento de efluentes industriales. POA`s mediante radiación solar; p: 120-123.
- Márquez L. Héctor y Tiscareño L. Fernando (1999). La Fotooxidación en el tratamiento de aguas residuales. En: Ingeniería Química. Volumen 31. Numero 358. Madrid; p: 101–107.
- Mendenhall, Willian; Sincich, Terry; Schuster, Simon. (1997). Probabilidad y estadística para ingenierías y ciencias. Cuarta edición. Company Prentice Hall. México; p: 835-857.
- Molinari, R; Mungari, M; Drioli E; Di Paola A; Loddo V; Palmisano L; Schiavello M (2000). Study on a Photocatalytic Membrane Reactor for Water Purification. Catalysis Today 55, 71-78.
- Moncayo, A. (2006). Fotodegradación de sustancias precursoras de subproductos de la desinfección empleando luz UV y energía solar. Santiago de Cali. Trabajo de grado (Maestría en Ciencias Químicas). Universidad del Valle; p: 114.
- Paradowska (2004). Tailored chemical oxidation techniques for the abatement of bio-toxic organic wastewater pollutants: an experimental study. Univerisitat Rovira i Virgili. (En red). Disponible en: <http://www.tdx.cesca.es/TDX-0318105-134753>.
- Peiro Muñoz y Ana M. Nuevas (2003). Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos, Preparación de Fotocatalizadores Mediante Procesos Químicos Suaves. Tesis Doctoral. Unitat de Química Física. WA: Universitat Autònoma de Barcelona.
- Porras, Hernández Paula Andrea y Avalos Arenas, Yasmín Liliana (2000). Tratamiento de los residuos líquidos del departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental y del Centro de Investigación Ambiental de la Facultad de Ingeniería. Tesis de pregrado. Universidad de Antioquia. Medellín; p: 32-33.
- Plataforma solar de Almería (2004). Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas. Aplicación de la energía solar ultravioleta al tratamiento de la contaminación por compuestos no biodegradables.

- Prevot AB, Baiocchi C, Brussino MC, Pramauro E, Savarino P, Augugliaro V (2001) Photocatalytic degradation of acid blue 80 in aqueous solutions containing TiO<sub>2</sub> suspension. *Environ Sci Technol* 35:971e6.
- Rincón, A.; Pulgarin, C.; Adler, N.; Peringer, P. (2001). *J of Photochem. And Photobiol A: Chemistry*; p: 139, 233–241.
- Salaices, M.; Serrano, B, Lasa H.I (2004). Photocatalytic Conversión of Phenolic Compounds in Slurry Reactors. *Chemical Engineering Science*; p: 59, 3-15.
- Sawyer, Clair (2001) *Química para ingeniería ambiental*: Editorial McGraw-Hill. Colombia: p: 598.
- Segura, Cristina; Mansilla, Héctor; Zaror, Claudio. (2006) Degradación de Imidacloprida mediante reacción de foto-Fenton. *Memorias SILAPAO*; p: 35.
- SEMARNAP (2000) Programa para la minimización y manejo integral de residuos industriales peligrosos. México 1996-2000. En: [www.ine.gob.mx/olgmrar/ri/sld001.htm](http://www.ine.gob.mx/olgmrar/ri/sld001.htm). Visitada en Noviembre, 2005.
- Shriner, Ralph L.; Fuson, Reynold C.; y Curtin, David (1966). *Identificación sistemática de compuestos orgánicos*. Editorial Limusa-Wiley. México; p: 166-170.
- Skoog, Douglas A (1994). *Análisis Instrumental*. McGraw Hill. Cuarta Edición. Madrid; p: 162-175.
- Skoog, Douglas (2001) *Química Analítica*. Séptima edición, editorial McGraw-Hill. México; p: 279.
- Staedter, Helmut (2005). *Tratamientos de desechos peligrosos*. Memorias Seminario de Sustancias Tóxicas y Peligrosas. Medellín. En medio magnético.
- Tecnocientífica (2005). *Espectrofotometría aplicada al control de calidad y procesos*. (En red). Disponible en: <http://www.tecnocientifica.com/2006/htm/productos/divinstrumental/demandaoxigeno.html>.
- Tang C.; Chen V. (2004). The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO<sub>2</sub>/UV in an annular photoreactor; p: 2778.

- Vautier, M, Guillard C, Herrmann, JM (2002) Photocatalytic degradation of dyes and pigments. Canada; p: 790-796.
- Vinodgopal K, kamat PV. Photochemistry of textile azo dyes. Spectral characterization of excited state reduced and oxidized forms of acid orange 7. J Photochem Photobiol A: Chem1994; p: 83:141e6.
- Zagua, Terza (2003) Fotocatálisis y tecnologías avanzadas de oxidación. En: [www.sachtleben.de](http://www.sachtleben.de). Visitada Noviembre 2004.
- Walpole, Ronald (1999). Probabilidades y estadística para ingenieros. México: Prentice Hall. Sexta edición; p: 215-220.

## Anexo 1. Reactivos, materiales y equipos

**Tabla 24.** Reactivos de compuestos químicos utilizados

Compuesto	Reactivo	Cantidad
Fenoltaleina	Etanol	50mL
	Agua destilada	50mL
	Fenoltaleina	0.5g
Solución de NaOH	Agua destilada	250mL
	Sodio	10g
Solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Agua destilada	250mL
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.8mL
Solución digestota para DQO	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5.108g
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	83.5mL
	HgSO <sub>4</sub>	16.65g
	Agua destilada	500mL

**Tabla 25.** Reactivos puros

Nombre	Concentración o pureza (%)	Marca
Dióxido de titanio	80 anatasa: 20rutilo	Degusta P <sub>25</sub>
Ácido sulfúrico	98.0	Mallinckrodt
Peróxido de hidrógeno	30	MoL Labs
Fenoltaleina	100	Merck
Dicromato de potasio	99.5	Biocroma
Sulfato de mercurio	99	Karlo Erba
Sulfato de plata	99	R.A. Chemicals
Sodio	98	Merck
Cloruro férrico	99.5	Karlo Erba
Permanganato de potasio	99.5	Merck

**Tabla 26.** Materiales y equipos

Nombre	Referencia o característica
Bomba	K.A – Schlauchpumpe – PA -SK8
Espectrofotómetro	De haz simple Hach DR/2010
Espectrofotómetro UV	U.V-Vis Intralab-DMS-100
Centrifuga	Shimasu
Reactor digestor	Hach Cod Reactor
pHmetro	Metrohm 744
Balanza analítica	Mettler AE 240
Agitador con control de Temperatura	Caramag midi JKika
Erlenmeyer	Hach, 500 mL
Tubos de digestión	Hach
Tubos de centrifuga	Hach
Manguera	Plástico transparente
Magneto	En teflón

## Anexo 2. Demanda Química de Oxígeno

Método: Reflujo Cerrado, Método Colorimétrico

Rango: 0 -1500 mg O<sub>2</sub>/L Rango alto

### **Introducción**

La demanda química de oxígeno DQO, es la cantidad de oxígeno que sustancias reductoras como la materia orgánica, presente en agua residuales necesitan para su descomposición sin intervención de los microorganismos.

Esta prueba al igual que la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), es ampliamente usada para medir el grado de contaminación del agua residual de una fuente superficial.

Una de las limitaciones que tiene la DQO es su incapacidad para diferenciar entre materia orgánica biológicamente oxidable y biológicamente inerte. La ventaja del análisis es que requiere únicamente dos horas para su realización.

**Principio:** Las muestras fueron introducidas en tubos de 16 x 100 mm refluidas en solución ácida fuerte con un exceso de dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Después de la digestión, el oxígeno consumido se midió contra curva de estándares a 600 nm construidas en el espectrofotómetro.

**Interferencias:** El dicromato oxida cuantitativamente los cloruros, por lo tanto cuando ellos están presentes en gran cantidad se los interpreta como materia orgánica químicamente oxidable, dando altos valores de DQO. Esta interferencia se evita agregando al balón de digestión HgSO<sub>4</sub>.

**Muestreo y Almacenamiento:** Las muestras se recogieron en recipientes de vidrio

**Equipos y Materiales:** Recipiente de digestión: se utilizaron celdas (tubos) de borosilicatos, 16X100-mm, 20X150 mm, ó 25X150 mm, con la tuerca arriba de la línea de TFE. Se empleó el espectrofotómetro a 600nm, con adaptador para ampollitas o tubos de 16, 20 o 25-mm.

### **Reactivos**

*Agua destilada:* Libre de materiales que puedan ser oxidados por el dicromato en las condiciones que se efectúa la prueba.

*Solución de digestión:* se disolvió 5.108 g de  $K_2Cr_2O_7$  en 250 mL de agua destilada, posteriormente se adicionaron 83.5 mL de  $H_2SO_4$ , y 16.65 g de  $HgSO_4$ . Se diluyó en 500 mL de agua destilada en un balón aforado.

*Reactivo de ácido sulfúrico - sulfato de plata:* Se disolvió 5.26 g. de sulfato de plata en 500 mL de ácido Sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ). Se agitó continuamente para su disolución.

**Preparación de la Curva de Calibración:** Para rango alto realizado en balones de 50 mL y con un patrón de 4704 ppm de  $O_2$ . Preparar al menos nueve estándares de solución ftalato ácido de potasio con COD en el rango de 50 a 900 mg  $O_2$  /L. A partir de la solución patrón de 1000 mg/L se preparan los patrones, para un volumen final de 100 ml de acuerdo a la Tabla 26.

Usar los mismos volúmenes reactivos, medidas, y el mismo procedimiento de digestión como se procedió para las muestras. Prepare una curva de calibración para cada nuevo lote de tubos cuando los estándares preparados difieran por valor mayor o igual a 5% de la curva de calibración.

**Tabla 27.** Preparación de patrones de ftalato ácido de Potasio, estándar primario

Tubo	[O <sub>2</sub> ]	Volumen de solución T (mL)	Volumen de solución R (mL)	[O <sub>2</sub> ]	Absorbancia
1	0	0	0	47.04	0.019
2	50	0.53	0.5	94.08	0.039
3	100	1.06	1.0	188.16	0.076
4	200	2.12	2.0	282.24	0.112
5	300	3.19	3.0	376.32	0.152
6	400	4.25	4.0	470.4	0.190
7	500	5.31	5.0	564.48	0.225
8	600	6.38	6.0	658.56	0.263
9	700	7.44	7.0	752.64	0.298
10	800	8.5	8.0	846.72	0.337
15	900	9.57	9.0	940.8	0.375
	1000	10.6	10.0	0	0

**Cálculos:** Se encontró la siguiente ecuación lineal de la curva de calibración

$$\lambda = 600 \text{ nm}$$

$$A = 1.3109 \cdot 10^{-3}$$

$$B = 3.9674 \cdot 10^{-4}$$

$$r = 0.999955$$

$$Y = mX + b$$

$$Y = 3.9674 \cdot 10^{-4} X + 1.3109 \cdot 10^{-3}$$

Donde

Y = Absorbancia

X = DQO mg/L O<sub>2</sub>

### Anexo 3. Curva de calibración de la Prueba de Color

**Preparación de la Curva de Calibración:** se trabajó con una solución madre de 5000 ppm de fenoltaleina y a partir de ella se hicieron 10 diluciones con las siguientes concentraciones: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 y 200 ppm. Cada dilución se enrazó con agua destilada en balones de 50mL.

Se leyó la absorbancia en un rango de 450 a 580 nm cada 10 nm a las concentraciones de 1, 5 y 10 ppm, encontrando la máxima absorbancia en una longitud de onda de 550nm, los resultados se relacionan a continuación.

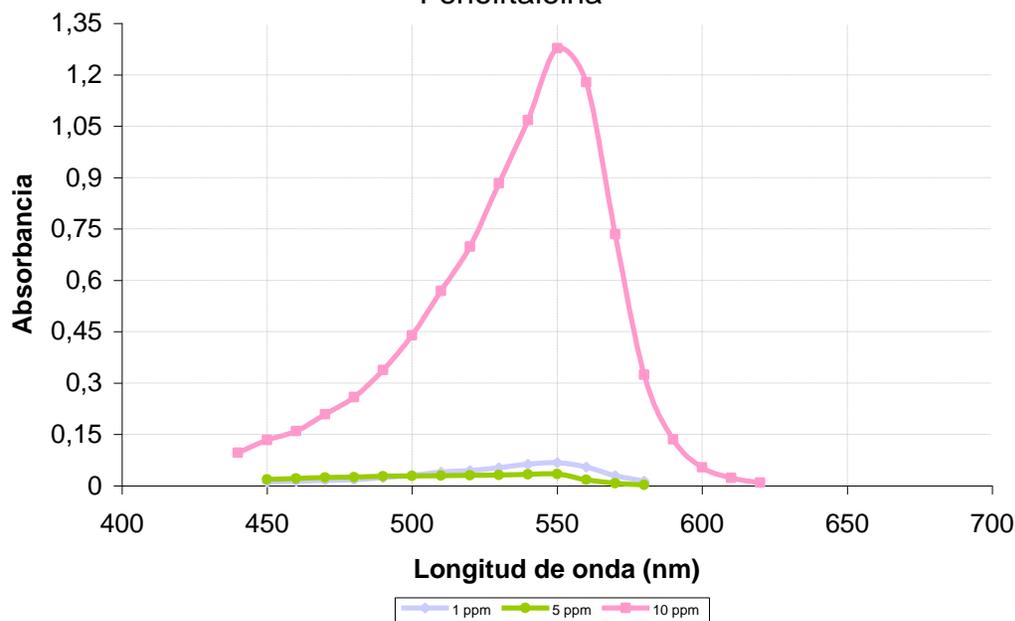
**Tabla 28.** Resultados del barrido de las concentraciones de 1, 5 y 10 ppm en rango de 450 a 580 nm

<b>1 gota FF / 50mL H<sub>2</sub>O (d)</b>		<b>0.1mL FF / 50mL H<sub>2</sub>O (d)</b>		<b>0.5mL FF / 50mL H<sub>2</sub>O(d)</b>	
Longitud de onda	Absorbancia	Longitud de onda	Absorbancia	Longitud de onda	Absorbancia
450	0,011	450	0,019	450	0,134
460	0,013	460	0,021	460	0,16
470	0,016	470	0,024	470	0,209
480	0,018	480	0,025	480	0,259
490	0,024	490	0,028	490	0,338
500	0,031	500	0,029	500	0,439
510	0,04	510	0,03	510	0,569
520	0,045	520	0,031	520	0,698
530	0,053	530	0,032	530	0,883
540	0,063	540	0,033	540	1,068
<b>550</b>	<b>0,068</b>	<b>550</b>	<b>0,034</b>	<b>550</b>	<b>1,278</b>
560	0,055	560	0,018	560	1,178
570	0,03	570	0,007	570	0,734
580	0,014	580	0,003	580	0,324

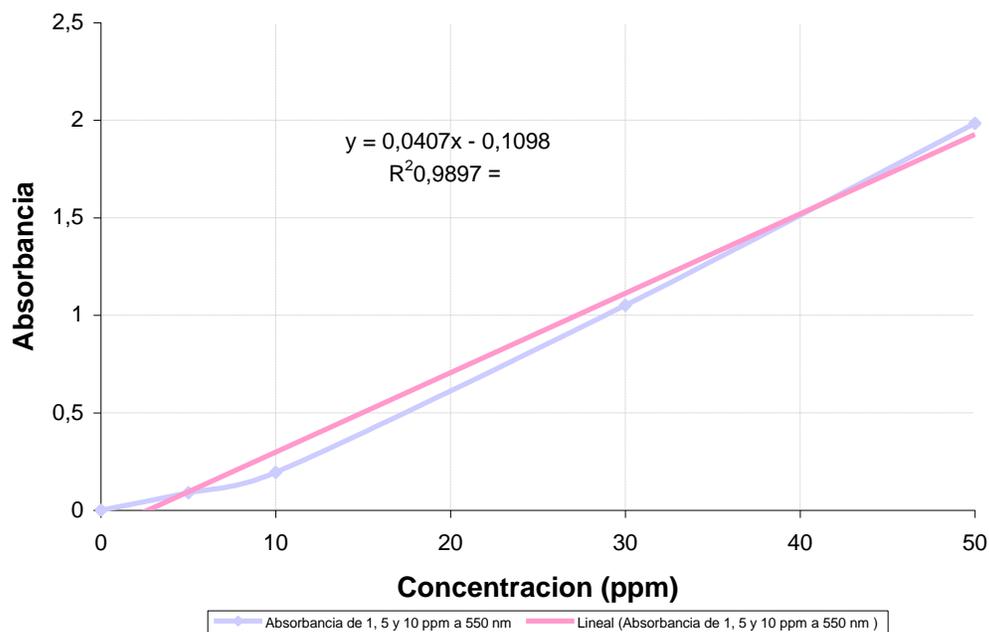
**Tabla 29.** Valores de absorbancia a 550 nm

<b>Concentración (ppm)</b>	<b>Absorbancia</b>
0	0
5	0,09
10	0,195
30	1,051
50	1,984

**Figura 38.** Barrido Colorimétrico 1, 5 y 10 ppm de Fenolftaleina

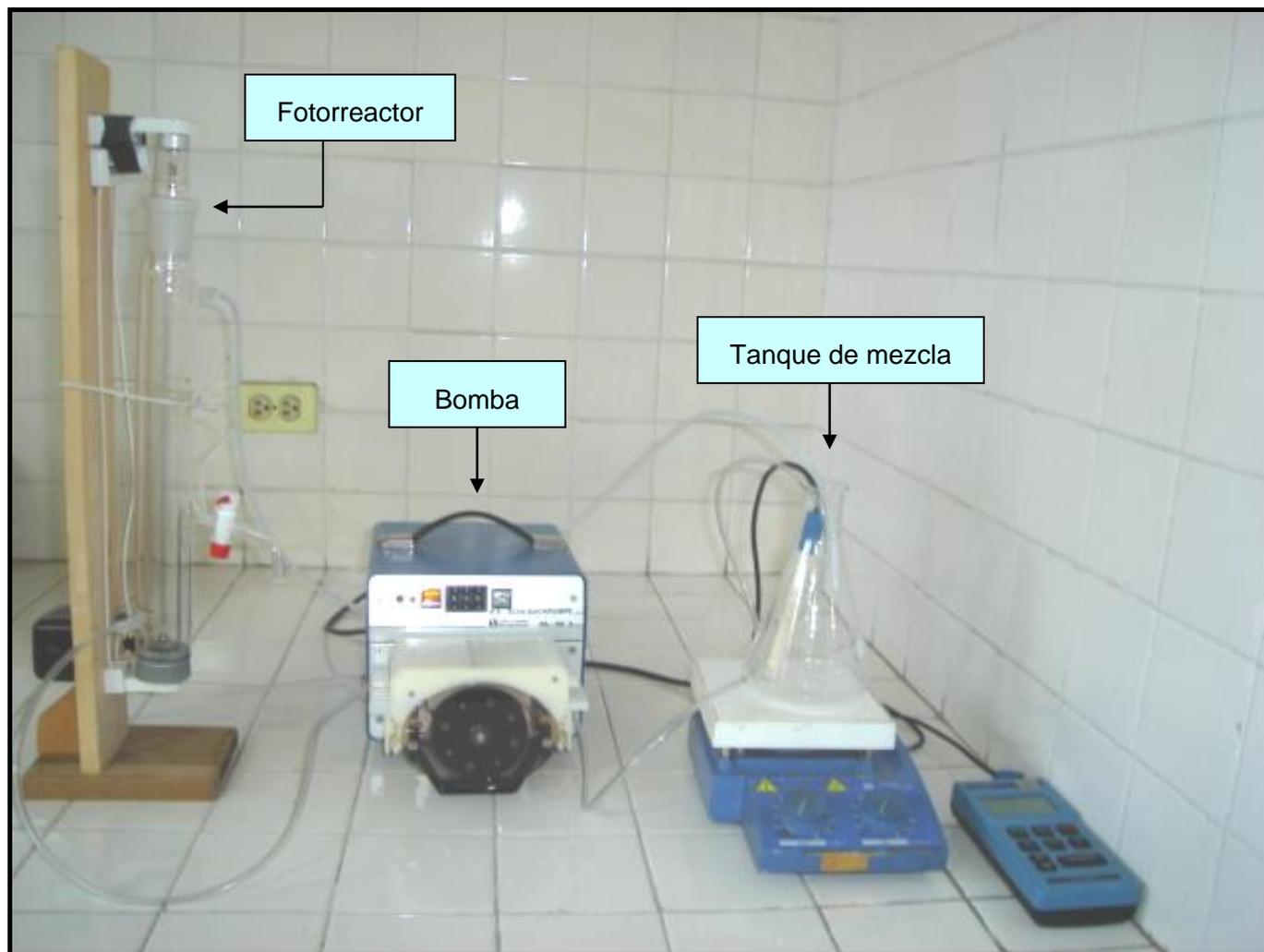


**Figura 39.** Curva de Calibración de Color para la Fenolftaleina





#### Anexo 4. Montaje experimental del Sistema Fotocatalítico



## Anexo 5. Ensayos preliminares

**Tabla 30.** Ensayo preliminar 1

Ensayo 1				Replica		
Tiempo (Hora)	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Color	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Color
0	0.360	904.091	0.470	0.360	904.091	0.469
0R	0.361	906.612		0.361	906.612	
1	0.352	883.927	0.429	0.353	886.447	0.428
1R	0.355	891.488		0.354	888.968	
2	0.350	878.886	0.389	0.347	871.324	0.385
2R	0.349	876.365		0.348	873.845	
3	0.346	868.803	0.343	0.351	881.406	0.340
3R	0.350	878.886		0.520	1307.378	
4	0.360	904.091	0.319	0.362	909.132	0.322
4R	0.358	899.050		0.361	906.612	
5	0.366	919.214	0.159	0.365	916.694	0.167
5R	0.365	916.694		0.368	924.255	
6	0.335	841.078	0.125	0.334	838.557	0.130
6R	0.337	846.119		0.333	836.036	
7	0.365	916.694	0.104	0.362	909.132	0.110
7R	0.362	909.132		0.361	906.612	
8	0.340	853.680	0.097	0.344	863.762	0.098
8R	0.341	856.201		0.343	861.242	

**Tabla 31.** Ensayo preliminar 2

Ensayo 2				Replica		
Tiempo (Hora)	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Color	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Color
0	0.437	1098.173	0.028	0.436	1095.652	0.029
0R	0.435	1093.132		0.435	1093.132	
1	0.389	977.187	0.017	0.392	984.748	0.018
1R	0.390	979.707		0.393	987.269	
2	0.405	1017.516	0.016	0.408	1025.077	0.014
2R	0.403	1012.474		0.406	1020.036	
3	0.575	1446.008	0.011	0.568	1428.364	0.010
3R	0.572	1438.446		0.565	1420.802	
4	0.399	1002.392	0.010	0.400	1004.913	0.010
4R	0.397	997.351		0.401	1007.433	
5	0.401	1007.433	0.008	0.403	1012.474	0.009
5R	0.400	1004.913		0.402	1009.954	
6	0.388	974.666	0.007	0.387	972.146	0.007
6R	0.385	967.105		0.385	967.105	
7	0.339	851.160	0.006	0.340	853.680	0.006
7R	0.337	846.119		0.342	858.721	
8	0.390	979.707	0.006	0.380	954.502	0.006
8R	0.394	989.790		0.385	967.105	

**Tabla 32.** Ensayo preliminar 3

Ensayo 3				Replica		
Tiempo (Hora)	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Color	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Color
0	0.446	1120.858	0.114	0.444	1115.817	0.115
0R	0.445	1118.337		0.445	1118.337	
2	0.437	1098.173	0.100	0.436	1095.652	0.101
2R	0.438	1100.693		0.435	1093.132	
4	0.417	1047.762	0.068	0.420	1055.324	0.070
4R	0.419	1052.803		0.421	1057.844	
6	0.369	926.776	0.064	0.370	929.297	0.066
6R	0.368	924.255		0.371	931.817	
8	0.379	951.981	0.052	0.380	954.502	0.050
8R	0.377	946.940		0.378	949.461	

**Tabla 33.** Ensayo preliminar 4

Ensayo 4				Replica		
Tiempo (Hora)	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Color	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Color
0	0.260	652.037	0.302	0.262	657.078	0.300
0R	0.262	657.078		0.261	654.557	
1	0.299	750.338	0.290	0.260	652.037	0.293
1R	0.300	752.859		0.258	646.996	
2	0.308	773.023	0.133	0.297	745.297	0.130
2R	0.306	767.982		0.298	747.817	
3	0.327	820.913	0.127	0.340	853.680	0.127
3R	0.323	810.831		0.342	858.721	
4	0.302	757.900	0.105	0.306	767.982	0.102
4R	0.299	750.338		0.308	773.023	
5	0.306	767.982	0.097	0.299	750.338	0.094
5R	0.303	760.420		0.295	740.256	
6	0.289	725.133	0.096	0.270	677.242	0.098
6R	0.292	732.694		0.272	682.283	
7	0.334	838.557	0.092	0.336	843.598	0.091
7R	0.333	836.036		0.332	833.516	
8	0.322	808.310	0.088	0.323	810.831	0.087
8R	0.320	803.269		0.321	805.790	

**Tabla 34.** Ensayo preliminar 4 con adición de MnO<sub>2</sub>

Ensayo 4			Replica	
Tiempo (Hora)	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )
0	0,257	644,475	0,258	646,996
0R	0,258	646,996	0,259	649,516
1	0,296	742,776	0,294	737,735
1R	0,297	745,297	0,295	740,256
2	0,305	765,461	0,303	760,420
2R	0,306	767,982	0,304	762,941
3	0,325	815,872	0,322	808,310
3R	0,324	813,352	0,323	810,831
4	0,297	745,297	0,296	742,776
4R	0,299	750,338	0,294	737,735
5	0,300	752,859	0,301	755,379
5R	0,301	755,379	0,302	757,900
6	0,286	717,571	0,283	710,009
6R	0,287	720,091	0,284	712,530
7	0,330	828,475	0,329	825,954
7R	0,331	830,995	0,328	823,434
8	0,319	800,749	0,317	795,708
8R	0,320	803,269	0,318	798,228

**Tabla 35.** Ensayo preliminar 5

Ensayo 5			Replica	
Tiempo (Hora)	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )
0	0.056	137.846	0.055	135.326
0R	0.055	135.326	0.056	137.846
4	0.040	97.518	0.042	102.559
4R	0.041	100.038	0.043	105.079
8	0.034	82.394	0.033	79.874
8R	0.033	79.874	0.034	82.394
12	0.025	59.709	0.024	57.189
12R	0.024	57.189	0.025	59.709
16	0.022	52.148	0.022	52.148
16R	0.021	49.627	0.021	49.627
20	0.019	44.586	0.021	49.627
20R	0.018	42.066	0.020	47.107

**Tabla 36.** Ensayo sin recirculación

Ensayo sin recirculación			Replica	
Tiempo (Hora)	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )
0	0,345	866,283	0,347	871,324
0R	0,350	878,886	0,350	878,886
2	0,346	868,803	0,345	866,283
2R	0,344	863,762	0,346	868,803
4	0,341	856,201	0,342	858,721
4R	0,343	861,242	0,341	856,201
6	0,351	881,406	0,350	878,886
6R	0,350	878,886	0,351	881,406
8	0,361	906,612	0,359	901,571
8R	0,362	909,132	0,360	904,091

**Tabla 37.** Ensayo Blanco

Blanco		
Tiempo (Hora)	Absorbancia	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )
0	0,048	117,681
0R	0,049	120,202
2	0,037	89,955
2R	0,038	92,476
4	0,021	49,627
4R	0,020	47,106
6	0,017	39,545
6R	0,018	42,065
8	0,005	9,298
8R	0,003	4,257

**Anexo 7. Tabla de ANDEVA para el Diseño de Bloques Aleatorios**

Fuente	Grados de libertad	Suma de Cuadrados (SC)	Varianzas o cuadros medios	Fcalculado	
Tratamientos	t-1	$SC_{\text{tratamiento}} = \sum_{j=1}^t \frac{y^2 \cdot j}{n} - \frac{y^2 \cdot \cdot}{N}$	$S^2_{\text{tratam}} = \frac{SC_{\text{tratam}}}{t-1}$	F <sub>c</sub> = S <sup>2</sup> <sub>tratamiento</sub> / S <sup>2</sup> <sub>error</sub>	F <sub>b</sub> = S <sup>2</sup> <sub>bloques</sub> / S <sup>2</sup> <sub>error</sub>
Bloques	n-1	$SC_{\text{bloques}} = \sum_{i=1}^n \frac{y^2 \cdot i}{t} - \frac{y^2 \cdot \cdot}{N}$	$S^2_{\text{bloques}} = \frac{SC_{\text{bloques}}}{n-1}$		
Error	(t-1)(n-2)	$SC_{\text{error}} = SC_{\text{total}} - SC_{\text{tratam}} - SC_{\text{bloques}}$	$S^2_{\text{error}} = \frac{SC_{\text{error}}}{(t-1)(n-1)}$		
Total	N - 1	$SC_{\text{total}} = \sum_{j=1}^t \sum_{i=1}^n y^2 \cdot ij - \frac{y^2 \cdot \cdot}{N}$	-----		

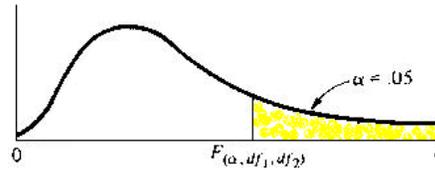
Fuente: Probabilidad y Estadística para Ingeniería y Ciencias, William Mendenhall, Ferry Sincich, A Simon

n: número de bloques = 5

t: número de tratamientos = 8

N: número de datos = 40

### Anexo 8. Valores críticos de F



Denominador $df_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	61.4	199.5	15.7	24.6	30.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
$\infty$	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

## Anexo 9. Puntos porcentuales superiores de la amplitud studentizada Prueba de Tukey

g <sup>2</sup> del error	α	p = número de medias de tratamiento									
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5	.05	3.64	4.60	5.22	5.67	6.03	6.33	6.58	6.80	6.99	7.17
	.01	5.70	6.97	7.86	8.42	8.91	9.32	9.67	9.97	10.24	10.48
6	.05	3.46	4.34	4.90	5.31	5.63	5.89	6.12	6.32	6.49	6.65
	.01	5.24	6.33	7.03	7.56	7.97	8.32	8.61	8.87	9.10	9.30
7	.05	3.34	4.16	4.68	5.06	5.36	5.61	5.82	6.00	6.16	6.30
	.01	4.95	5.92	6.54	7.01	7.37	7.68	7.94	8.17	8.37	8.55
8	.05	3.26	4.04	4.53	4.89	5.17	5.40	5.60	5.77	5.92	6.05
	.01	4.74	5.63	6.20	6.63	6.96	7.24	7.47	7.68	7.87	8.03
9	.05	3.20	3.95	4.42	4.76	5.02	5.24	5.43	5.60	5.74	5.87
	.01	4.60	5.43	5.96	6.35	6.66	6.91	7.13	7.32	7.49	7.65
10	.05	3.15	3.88	4.33	4.65	4.91	5.12	5.30	5.46	5.60	5.72
	.01	4.48	5.27	5.77	6.14	6.43	6.67	6.87	7.05	7.21	7.36
11	.05	3.11	3.82	4.26	4.57	4.82	5.03	5.20	5.35	5.49	5.61
	.01	4.39	5.14	5.62	5.97	6.25	6.48	6.67	6.84	6.99	7.13
12	.05	3.08	3.77	4.20	4.51	4.75	4.95	5.12	5.27	5.40	5.51
	.01	4.32	5.04	5.50	5.84	6.10	6.32	6.51	6.67	6.81	6.94
13	.05	3.06	3.73	4.15	4.45	4.69	4.88	5.05	5.19	5.32	5.43
	.01	4.26	4.96	5.40	5.73	5.98	6.19	6.37	6.53	6.67	6.79
14	.05	3.03	3.70	4.11	4.41	4.64	4.83	4.99	5.13	5.25	5.36
	.01	4.21	4.89	5.32	5.63	5.88	6.08	6.26	6.41	6.54	6.66
15	.05	3.01	3.67	4.08	4.37	4.60	4.78	4.94	5.08	5.20	5.31
	.01	4.17	4.83	5.25	5.56	5.80	5.99	6.16	6.31	6.44	6.55
16	.05	3.00	3.65	4.05	4.33	4.56	4.74	4.90	5.03	5.15	5.26
	.01	4.13	4.78	5.19	5.49	5.72	5.92	6.08	6.22	6.35	6.46
17	.05	2.98	3.63	4.02	4.30	4.52	4.71	4.86	4.99	5.11	5.21
	.01	4.10	4.74	5.14	5.43	5.66	5.85	6.01	6.15	6.27	6.38
18	.05	2.97	3.61	4.00	4.28	4.49	4.67	4.82	4.96	5.07	5.17
	.01	4.07	4.70	5.09	5.38	5.60	5.79	5.94	6.08	6.20	6.31
19	.05	2.96	3.59	3.98	4.25	4.47	4.65	4.79	4.92	5.04	5.14
	.01	4.05	4.67	5.05	5.33	5.55	5.73	5.89	6.02	6.14	6.25
20	.05	2.95	3.58	3.96	4.23	4.45	4.62	4.77	4.90	5.01	5.11
	.01	4.02	4.64	5.02	5.29	5.51	5.69	5.84	5.97	6.09	6.19
24	.05	2.92	3.53	3.90	4.17	4.37	4.54	4.68	4.81	4.92	5.01
	.01	3.96	4.54	4.91	5.17	5.37	5.54	5.69	5.81	5.92	6.02
30	.05	2.89	3.49	3.84	4.10	4.30	4.46	4.60	4.72	4.83	4.92
	.01	3.89	4.45	4.80	5.05	5.24	5.40	5.54	5.65	5.76	5.85
40	.05	2.86	3.44	3.79	4.04	4.23	4.39	4.52	4.63	4.74	4.82
	.01	3.82	4.37	4.70	4.93	5.11	5.27	5.39	5.50	5.60	5.69
60	.05	2.83	3.40	3.74	3.98	4.16	4.31	4.44	4.55	4.65	4.73
	.01	3.76	4.28	4.60	4.82	4.99	5.13	5.25	5.36	5.45	5.53
120	.05	2.80	3.36	3.69	3.92	4.10	4.24	4.36	4.48	4.56	4.64
	.01	3.70	4.20	4.50	4.71	4.87	5.01	5.12	5.21	5.30	5.38
∞	.05	2.77	3.31	3.63	3.86	4.03	4.17	4.29	4.39	4.47	4.55
	.01	3.64	4.12	4.40	4.60	4.76	4.88	4.99	5.08	5.16	5.23

### Anexo 10. Amplitudes studentizadas significativas para 5 y 1 por ciento de la Prueba de Duncan

gl del error	Nivel significativo	$p =$ número de medias para la amplitud a probarse													
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20
16	.05	3.00	3.15	3.23	3.30	3.34	3.37	3.39	3.41	3.43	3.44	3.45	3.46	3.47	3.47
	.01	4.13	4.34	4.45	4.54	4.60	4.67	4.72	4.76	4.79	4.84	4.88	4.91	4.93	4.94
17	.05	2.98	3.13	3.22	3.28	3.33	3.36	3.38	3.40	3.42	3.44	3.45	3.46	3.47	3.47
	.01	4.10	4.30	4.41	4.50	4.56	4.63	4.68	4.72	4.75	4.80	4.83	4.86	4.88	4.89
18	.05	2.97	3.12	3.21	3.27	3.32	3.35	3.37	3.39	3.41	3.43	3.45	3.46	3.47	3.47
	.01	4.07	4.27	4.38	4.46	4.53	4.59	4.64	4.68	4.71	4.76	4.79	4.82	4.84	4.85
19	.05	2.96	3.11	3.19	3.26	3.31	3.35	3.37	3.39	3.41	3.43	3.44	3.46	3.47	3.47
	.01	4.05	4.24	4.35	4.43	4.50	4.56	4.61	4.64	4.67	4.72	4.76	4.79	4.81	4.82
20	.05	2.95	3.10	3.18	3.25	3.30	3.34	3.36	3.38	3.40	3.43	3.44	3.46	3.46	3.47
	.01	4.02	4.22	4.33	4.40	4.47	4.53	4.58	4.61	4.65	4.69	4.73	4.76	4.78	4.79
22	.05	2.93	3.08	3.17	3.24	3.29	3.32	3.35	3.37	3.39	3.42	3.41	3.45	3.46	3.47
	.01	3.99	4.17	4.28	4.36	4.42	4.48	4.53	4.57	4.60	4.65	4.68	4.71	4.74	4.75
24	.05	2.92	3.07	3.15	3.22	3.28	3.31	3.34	3.37	3.38	3.41	3.44	3.45	3.46	3.47
	.01	3.96	4.14	4.24	4.33	4.39	4.44	4.49	4.53	4.57	4.62	4.64	4.67	4.70	4.72
26	.05	2.91	3.06	3.14	3.21	3.27	3.30	3.34	3.36	3.38	3.41	3.43	3.45	3.46	3.47
	.01	3.93	4.11	4.21	4.30	4.36	4.41	4.46	4.50	4.53	4.58	4.62	4.65	4.67	4.69
28	.05	2.90	3.04	3.13	3.20	3.26	3.30	3.33	3.35	3.37	3.40	3.43	3.45	3.46	3.47
	.01	3.91	4.08	4.18	4.28	4.34	4.39	4.43	4.47	4.51	4.56	4.60	4.62	4.65	4.67
30	.05	2.89	3.04	3.12	3.20	3.25	3.29	3.32	3.35	3.37	3.40	3.43	3.44	3.46	3.47
	.01	3.89	4.06	4.16	4.22	4.32	4.36	4.41	4.45	4.48	4.54	4.58	4.61	4.63	4.65
40	.05	2.86	3.01	3.10	3.17	3.22	3.27	3.30	3.33	3.35	3.39	3.42	3.44	3.46	3.47
	.01	3.82	3.99	4.10	4.17	4.24	4.30	4.34	4.37	4.41	4.46	4.51	4.54	4.57	4.59
60	.05	2.83	2.98	3.08	3.14	3.20	3.24	3.28	3.31	3.33	3.37	3.40	3.43	3.45	3.47
	.01	3.76	3.92	4.03	4.12	4.17	4.23	4.27	4.31	4.34	4.39	4.44	4.47	4.50	4.53
100	.05	2.80	2.95	3.05	3.12	3.18	3.22	3.26	3.29	3.32	3.36	3.40	3.42	3.45	3.47
	.01	3.71	3.86	3.98	4.06	4.11	4.17	4.21	4.25	4.29	4.35	4.38	4.42	4.45	4.48
∞	.05	2.77	2.92	3.02	3.09	3.15	3.19	3.23	3.26	3.29	3.34	3.38	3.41	3.44	3.47
	.01	3.64	3.80	3.90	3.98	4.04	4.09	4.14	4.17	4.20	4.26	4.31	4.34	4.38	4.41

Fuente: Resumida de la publicación D B. Duncan. "Multiple range and multiple F tests", Biometrics, 11: 1-42 (1955)