

**ACOPLE FOTOCATALÍTICO Y BIOLÓGICO PARA EL TRATAMIENTO DE
DESECHOS COMPLEJOMÉTRICOS GENERADOS EN EL LABORATORIO DE
INGENIERÍA AMBIENTAL Y SANITARIA**

**MARTHA ISABEL BAQUERO DULCEY
ADRIANA MARÍA STERLING LÓPEZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL
POPAYÁN
2008**

**ACOPLE FOTOCATALÍTICO Y BIOLÓGICO PARA EL TRATAMIENTO DE
DESECHOS COMPLEJOMÉTRICOS GENERADOS EN EL LABORATORIO DE
INGENIERÍA AMBIENTAL Y SANITARIA**

**MARTHA ISABEL BAQUERO DULCEY
ADRIANA MARÍA STERLING LÓPEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar el Título de Ingeniera Ambiental**

**Director de Tesis
Msc. ADRIANA CONSUELO MERA BENAVIDES
Docente Universidad de Magdalena**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
DEPARTAMENTO DE INGENIERA AMBIENTAL Y SANITARIA
PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL
POPAYÁN
2008**

Nota de aceptación

Directora
M.Sc. ADRIANA MERA BENAVIDEZ
Docente
Departamento de Ingeniería
Ambiental Y Sanitaria
Universidad de Magdalena

Jurado
M.Sc. LUIS ALFONSO VARGAS
Docente
Departamento de Química
Universidad del Cauca

Jurado
Ingeniero JULIO CESAR GIL
Docente
Departamento de Ambiental y sanitaria
Universidad del Cauca

Popayán, octubre 17 de 2.008

DEDICATORIA

A **DIOS** por darnos la oportunidad de culminar esta etapa tan importante en nuestras vidas y por darnos la fuerza y la serenidad para afrontar todas las dificultades presentadas

A nuestros **PADRES** y **HERMANOS** por su apoyo y comprensión, principalmente por el tiempo que dejamos de compartir con ellos durante el transcurso de esta investigación.

AGRADECIMIENTOS

A la **VICERRECTORIA DE CULTURA Y BIENESTAR**, por proporcionarnos parte de los recursos necesarios para el desarrollo de esta investigación.

A la profesora **ADRIANA MERA**, por compartir sus conocimientos y por su apoyo a pesar de la distancia.

Al profesor **YILTON RIASCOS**, a los estudiantes **CINDY TORIJANO** y **FABIO PARUMA**, del departamento de Matemáticas, por su asesoría en la parte estadística.

A los jurados de esta investigación **LUIS ALFONSO VARGAS** y **JULIO CESAR GIL**, por colaboración y aportes realizados.

Al departamento de Química, principalmente a los profesores, **GERMAN CUERVO**, y **FERNANDO HERNANDEZ**; por sus sugerencias y colaboración en la realización de análisis químicos.

Al doctor **VICTOR MANUEL SARRIA MUÑOZ** de la Universidad de Los Andes de Bogotá, por su oportuna evaluación del documento final de esta investigación.

Al profesor **NELSON ROJAS**, del departamento de Biología, por proporcionarnos el acceso al equipo "Espectrofotómetro GENESYS 5", para la realización de las lecturas de UV-VIS.

Al decano de la Facultad de Ingeniería Civil, Ingeniero **JULIO CESAR DIAGO** y a la secretaria Académica **ALEXANDRA ROSAS**, por su comprensión y colaboración en cuanto a la situación presentada con nuestra directora de tesis.

Al departamento de Ingeniería Ambiental:

A los profesores **MAURICIO ESPINOSA** por permitirnos el acceso y la utilización de los equipos del Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria.

Al profesor **JAVIER FERNÁNDEZ** por su colaboración en la búsqueda de información sobre fitorremediación.

A la profesora **NURY PINTO**, por sus sugerencias y al laboratorista **REYNALDO MERA** por su colaboración durante la etapa experimental en el laboratorio.

A la profesora **JULIA ROSA CAICEDO**, de la Universidad del Valle, por facilitarnos información sobre fitorremediación con lemna.

A los funcionarios de **ACUAVALLE**, Ingeniero **FARID MONTENEGRO**, al técnico **YIMER VELEZ** y el operario **JAIDER LÓPEZ**, de la PTAR de Ginebra Valle, por proporcionarnos los ejemplares de lenteja de agua para la segunda fase de esta investigación.

Al semillero de investigación **GIRP** al cual pertenecemos y del cual nació la idea de realizar esta investigación. Además por la gestión realizada en el laboratorio de Ingeniería Ambiental y en Vicerrectoría de Cultura y Bienestar. Y principalmente por brindarnos su apoyo y amistad incondicional.

A **NUESTROS AMIGOS y COMPAÑEROS**, por darnos ánimo y permanecer a nuestro lado, en los momentos en que mas lo necesitamos.

A todas las personas que de una manera directa o indirecta colaboraron para el desarrollo y culminación de este trabajo de investigación.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
2. OBJETIVOS	2
2.1 OBJETIVOS GENERALES	2
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
3.1 Definición	3
3.2 Evidencia	3
4. JUSTIFICACIÓN	5
5. MARCO TEÓRICO	7
5.1 DESECHOS COMPLEJOMÉTRICOS	7
5.2 INDICADORES METALOCRÓMICOS	8
5.2.1 Negro de eriocromo T	9
Otras indicaciones.	11
Usos.	11
5.2.2 Murexida.	11
5.3 TRATAMIENTO DE RESIDUOS TÓXICOS Y PELIGROSOS	12
5.3.1 Remoción de metales	12
5.3.1.1 Fijación de Metales	12
5.3.1.2. Intercambio Iónico.	13
5.3.1.3. Ósmosis Inversa	13

5.3.1.4. Reducción química	13
5.3.1.5 Electrodiálisis	13
5.3.1.6 Precipitación química	13
5.3.2 Métodos de remoción de colorantes y/o materia orgánica	14
5.3.2.1 Carbón Activado.	14
5.3.2.2 Fotodegradación	14
5.3.2.3 Fotocatálisis Heterogénea.	15
5.3.2.4 Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO ₂).	16
Parámetros que influyen en el proceso de fotocatálisis con TiO ₂	17
Longitud de onda e intensidad de la luz	17
El catalizador	18
Efecto del oxígeno	18
Temperatura y pH	18
Concentración inicial del contaminante	19
Calidad del agua a tratar	19
5.3.2.5 Biorremediación.	19
5.3.2.6 Fitorremediación	20
5.3.2.6.1 <i>Lemna</i> o Lenteja de agua.	21
5.3.2.6.2 Remoción de los constituyentes y mecanismos de acción de la lenteja de agua.	22
Remoción de DBO y SST.	22
Remoción de nitrógeno.	23
Remoción de Fósforo	23
Remoción de metales y compuestos orgánicos traza.	23

5.3.2.7 Acoples fotocatalíticos y biológicos.	24
5.4. OTROS CONCEPTOS UTILIZADOS	27
5.4.1 Ley de Beer.	27
5.4.2 Método de análisis espectroscópico por uv y visible.	28
5.4.3 Espectrofotometría	28
6. METODOLOGÍA	29
6.1 Materiales y Equipos	29
6.2 FASE I: FOTOCATÁLISIS	30
6.2.1 Montaje experimental.	30
6.2.1.1 Fotoreactor.	30
6.2.2 Procedimiento de operación	31
6.2.2.1 Preparación de la Alimentación	31
6.2.2.2 Carga y corrida experimental.	32
6.2.3 Métodos de seguimiento del proceso fotocatalítico	33
6.2.3.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO).	33
6.2.3.2 Color.	34
6.2.3.3 pH.	35
6.2.3.4 Espectroscopía UV.	36
6.2.4 Caracterización fisicoquímica de los desechos.	37
6.2.4.1 Desechos con presencia del indicador Negro de Eriocromo T (NET).	37
6.2.4.2 Desechos con presencia del indicador murexida.	38
6.2.5 Optimización de las condiciones de operación del Fotoreactor	39
6.2.6 Aplicación del tratamiento fotocatalítico a los desechos	40

6.3 FASE II: FITORREMEDIACIÓN	40
6.3.1 Materiales y métodos.	41
6.3.2 Cultivo de lemna en reactores testigo	41
6.3.3 Tratamiento de los desechos.	42
6.3.4 Descripción de las unidades experimentales de fitorremediación	43
6.3.5 Evaluación o seguimiento del proceso de fitorremediación	43
6.3.5.1 Espectroscopia de absorción atómica.	44
6.3.5.2 Determinación de nitrógeno amoniacal y nitrógeno total.	44
6.3.5.3 Determinación de nitritos y nitratos	44
6.3.5.4 DQO y pH	45
6.3.5.5 Análisis del crecimiento vegetal	45
6.3.6 Evaluación final.	45
7. RESULTADOS Y ANÁLISIS	46
7.1 FASE I: FOTOCATÁLISIS	46
7.1.1 Ensayos preliminares	46
7.1.1.1 Desecho sintético que contiene el indicador NET	46
7.1.1.2 Desecho sintético con presencia del indicador murexida.	48
7.1.2 Elección de la dosis óptima del catalizador TiO_2 y el agente oxidante H_2O_2	50
7.1.2.1 Análisis estadístico.	50
7.1.2.1.1 Seguimiento de la concentración del indicador negro de eriocromo T (NET)	50
7.1.2.1.2 Seguimiento del proceso fotocatalítico por DQO	52
7.1.2.1.3 Seguimiento del proceso fotocatalítico mediante el parámetro pH.	53
7.1.2.1.4 Modelo de medidas repetidas para la obtención de la dosis óptima.	53

7.1.2.1.5 Optimización del Tiempo de tratamiento.	55
7.1.3 Otros métodos para la determinación del parámetro de DQO	59
7.1.4 Ensayos adicionales (Determinación del parámetro DQO)	62
7.1.5 Aplicación del tratamiento al desecho acumulado	62
7.2 FASE II: FITORREMEDIACIÓN	68
8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	74
9. BIBLIOGRAFÍA	76

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del negro de eriocromo T	10
Tabla 2. Información toxicológica: Negro de Eriocromo T	10
Tabla 3: Propiedades físicas y químicas del indicador murexida	12
Tabla 4. Contenido proteico de la lenteja de agua	22
Tabla 5. Reactivos puros	29
Tabla 6. Materiales y equipos	30
Tabla 7. Características fisicoquímicas del desecho que contiene negro de eriocromo T	38
Tabla 8. Características fisicoquímicas del desecho que contiene murexida	38
Tabla 9. Condiciones experimentales a utilizar en la optimización del proceso fotocatalítico	39
Tabla 10. Composición de la solución Hutner 1/10	42
Tabla 11. Subconjuntos homogéneos para el seguimiento por color	54
Tabla 12. Remoción de DQO para diferentes componentes del desecho	62
Tabla 13. Porcentajes de Mineralización y Decoloración	65
Tabla 14. Resultados obtenidos durante el acople fotocatalítico y biológico en el desecho sintético	70
Tabla 15. Rango de concentración de nutrientes en aguas donde crecen las lemnas y concentración óptima de nutrientes	72

LISTA DE FOTOS

	Pág.
Foto 1. Sistema fotocatalítico	31
Foto 2. Espectrofotómetro de haz simple (HACH DR/2010)	34
Foto 3. pH-metro Metrohm	36
Foto 4. Espectrofotómetro GENESYS 5	37
Foto 5. Desechos con presencia de negro de eriocromo T	37
Foto 6. Desechos Con Presencia de Murexida	38
Foto 7. Lavado de lemnas	41
Fotos 8 y 9. Aclimatación en solución de hutner	41
Foto 10. Siembra de lemna en reactores testigo	42
Foto 11. Reactores para fitorremediación	43
Foto 12. Decoloración del NET con el tratamiento T15	57
Foto 13. Prueba de DQO para el tratamiento T15	58
Foto 14. Método de titulación con FAS	60
Foto 15. Prueba de DQO utilizando celdas Hach de rango medio	60
Foto 16. Prueba de DQO para el desecho acumulado	66
Foto 17. Cultivo de lemnas en el desecho a las 24 horas	69
Foto 18. Seguimiento de las lemnas en los reactores testigo y con el desecho	70
Foto 19. Decoloración del desecho sintético con presencia del indicador NET a lo largo del acople fotocatalítico y biológico	71

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Formación del complejo Negro de Eriocromo T – Mg	8
Figura 2. Estructura molecular del Negro de Eriocromo T	9
Figura 3. Estructura molecular del indicador murexida	11

LISTA DE GRÁFICOS

	Pág.
Grafico 1. Variación DQO en el tiempo	47
Grafico 2. Variacion color en el tiempo	47
Gráfico 3. Estructura del indicador murexida una vez generado el desecho.	48
Gráfico 4. Estructura del indicador transcurrido un tiempo	48
Gráfico 5. Porcentaje de mineralización del indicador murexida	49
Gráfico 6. Concentración normalizada de negro de eriocromo T Vs. Tiempo	51
Gráfico 7. DQO normalizada de negro de eriocromo T Vs. Tiempo	52
Gráfico 8. Comportamiento del pH en todos los tratamientos	53
Gráfico 9. Variación de la concentración para el tratamiento T15	56
Gráfico 10. Porcentaje de decoloración del indicador negro de eriocromo T a una longitud de onda de 530nm	56
Gráfico 11. Variación de la DQO para el tratamiento T15	57
Gráfico12.Porcentaje de mineralización del NET para el tratamiento T15	58
Gráfico 13. Comportamiento de la DQO utilizando titulación con FAS	59
Gráfico 14. Comportamiento de la DQO utilizando celdas hach	60
Gráfico 15. Espectro UV del indicador NET con el tratamiento T15	61
Gráfico 16. Variación de la concentración del NET en el desecho acumulado	63
Gráfico 17. Porcentaje de decoloración del NET en el desecho acumulado	63
Gráfico 18. Variación de DQO para el desecho acumulado	64
Gráfico 19. Porcentaje de mineralización para el desecho acumulado	64
Gráfico 20. Decoloración del desecho acumulado y del desecho sintético	65

Gráfico 21. Mineralización del desecho acumulado y desecho sintético	66
Gráfico 22. Lectura en UV del NET en el desecho acumulado	67
Gráfico 23. Variación de pH durante el tratamiento del desecho acumulado	67
Gráfico 24. Crecimiento de lemna en los reactores testigo	68
Gráfico 25. Crecimiento de lemnas en el desecho	69

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Demanda Química de Oxígeno	87
Anexo B. Curva de Calibración de Color para el indicador Negro de Eriocromo T	90
Anexo C. Estadísticos descriptivos	92
Estadísticos descriptivos del parámetro color	92
Estadísticos descriptivos del parámetro DQO	96

GLOSARIO

Absorbancia: La absorbancia, A , es la cantidad de intensidad de luz que absorbe una muestra. Está definida como:

$$A = -\log \frac{I}{I_0}$$

siendo I la intensidad después de haber habido la absorción e I_0 la intensidad de la luz que se hace incidir en la muestra. (Skoog, 2001).

Acople: En la presente investigación se utiliza como la unión de dos procedimientos consecutivos para el tratamiento de una sustancia.

Análisis Cuantitativo: Es la determinación de la abundancia absoluta o relativa (muchas veces expresada como concentración) de uno, varias o todas las partículas sustancias químicas presentes en una muestra.

Una vez que se conoce la presencia de cierta sustancia(s) en una muestra, el estudio de su abundancia absoluta o relativa puede ayudar en la determinación de propiedades específicas.

Centrifugación: Es un método por el cual se pueden separar sólidos de líquidos de diferente densidad mediante una centrifugadora, la cual imprime a la mezcla un movimiento rotatorio con una fuerza de mayor intensidad que la gravedad, provocando la sedimentación del sólido o de las partículas de mayor densidad. (Arribas, 1977)

Colorimetría: Es la ciencia que estudia la medida de los colores y que desarrolla métodos para la cuantificación del color, o sea para la obtención de valores numéricos del color. (Ayres, 1970)

Degradación: fragmentación de una sustancia químico a otra menos compleja, normalmente por separación de uno o más grupos.

Espectroscopía infrarroja (IR): Es la rama de la espectroscopía que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopía de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra. (Maron, Prutton;1999)

Fotoreactor: Es un recipiente en el que se combinan los principios de operación de un reactor químico, con el uso de la radiación solar visible.

Lámina de agua: Es el espacio que ocupa el agua en una superficie.

Método Volumétrico (Volumetría): Método de análisis que consiste en la medida precisa del volumen de un reactivo en disolución de concentración perfectamente conocida para reaccionar estequiométricamente con el analito contenido en la muestra.(Arribas,1977)

Mineralización: Transformación de sustancias complejas a sustancias simples como CO₂, H₂O y sales.

Optimización: En general, la optimización es empleada para que una tarea se realice más rápidamente.

Radiación electromagnética: Es una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes, que se propagan a través del espacio transportando energía de un lugar a otro. A diferencia de otros tipos de onda, como el sonido, que necesitan un medio material para propagarse, la radiación electromagnética se puede propagar en el vacío.(Skoog,1992)

Resonancia magnética nuclear (RMN): Es un fenómeno físico basado en las propiedades magnéticas que poseen los núcleos atómicos. La RM permite alinear los campos magnéticos de diferentes núcleos en la dirección de un campo magnético externo. La respuesta a este campo externo depende del tipo de núcleos atómicos, por lo que esta técnica puede utilizarse para obtener información sobre una muestra.(Maron, Prutton;1999)

Solución Buffer: Una o varias sustancias químicas que afectan a la concentración de los iones de hidrógeno (o hidronios) en el agua. Siendo que pH no significa otra cosa que potencial de hidrogeniones (o peso de hidrógeno), un "buffer" (o "amortiguador") lo que hace es regular el pH. (Sawyer, 2001)

Sustancias Húmicas: Son el producto de la heteropolicondensación y oxidación enzimática de carbohidratos, proteínas, lípidos, lignina, taninos y muchos otros materiales de origen biológico. (Hart,2.000)

INTRODUCCIÓN

El incremento de residuos químicos producidos por diversas actividades humanas es un fenómeno que ha ganado importancia debido a los graves impactos ambientales, principalmente en el recurso hídrico, el cual se ve afectado por vertimientos de origen industrial, agrícola, doméstico, institucional, entre otros.

Parte de estos residuos provienen de laboratorios de análisis químico que aunque generan pequeños volúmenes comparados con los provenientes del sector industrial, no puede considerarse como un problema menor. Tal es el caso del laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria donde se manejan sustancias y se efectúan diversas actividades que conllevan a la generación de estos. Entre los desechos generados en este laboratorio se encuentran los desechos complejométricos los cuales de ser vertidos directamente al ambiente contribuyen a la contaminación de los recursos.

Debido a la preocupación del impacto negativo en el ambiente de los desechos y teniendo en cuenta que entre las funciones de la ingeniería ambiental se encuentra generar alternativas que contribuyan al mejoramiento de la calidad ambiental se propone desarrollar un acople fotocatalítico - biológico que permita la degradación y si es posible lograr la mineralización¹ de los desechos complejométricos con presencia de indicadores metalocrómicos² como negro de eriocromo T y murexida, y así lograr una disposición final de estos de una manera amigable con el ambiente.

¹ **Mineralización:** transformación de sustancias complejas a sustancias simples, como: CO₂, H₂O y sales

² **Indicador metalocrómico:** La mayoría de estos compuestos son colorantes que forman quelatos (un quelato se forma cuando un ión metálico se coordina con dos o mas grupos donadores presentes en un solo ligando (especie química que dona electrones) para formar un anillo heterocíclico(anillo orgánico que presenta en su estructura átomos diferentes al carbono) de cinco o seis miembros) (Skoog,2001)

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos generales

- Aplicar fotocatalisis y fitorremediación a los desechos complejométricos generados en actividades desarrolladas en el laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, de la Universidad del Cauca.

2.2 Objetivos específicos

- Optimizar el proceso de fotocatalisis en el tratamiento de desechos complejométricos, utilizando como catalizador dióxido de titanio (TiO_2) y como agente oxidante peróxido de Hidrogeno (H_2O_2).
- Cuantificar el grado de degradación y mineralización de la materia orgánica presente en los desechos complejométricos.
- Evaluar la remoción de metales no pesado en los desechos complejométrico, al aplicar la técnica de fitorremediación en los mismos.
- Aplicar las condiciones optimizadas de fotocatalisis y fitorremediación al tratamiento de desechos complejométricos, generados en el laboratorio de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (Universidad del Cauca).

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

3.1 Definición

Almacenamiento y manejo inadecuado de los desechos complejométricos que contienen indicadores metalocrómicos y sales metálicas, generados en los laboratorios de análisis químico; los cuales al ser vertidos directamente al ambiente contribuyen a la contaminación del mismo.

3.2 Evidencia

El manejo inadecuado³ de los residuos peligrosos en la actualidad es uno de los problemas ambientales más preocupantes a nivel mundial (Sánchez, 1997). El desarrollo industrial, minero y de otro tipo ha generado mejoras a la humanidad, pero también problemas ambientales; debido a la generación de contaminantes diversos, dependiendo estos de las características de los procesos y del tipo de insumos utilizados y productos obtenidos (SEMARNAP, 2000).

En América Latina, la generación de residuos peligrosos rebasa los 11 millones de toneladas al año, siendo el sector petrolero, la industria química, la textil, los procesos de curtiembres, el sector metalúrgico, la fabricación de maquinaria y equipo, el sector minero entre otros, los principales generadores de residuos peligrosos (Sánchez, 1997).

Los indicadores metalocrómicos como la murexida y el negro de eriocromo T se encuentran dentro de los residuos peligrosos que pueden causar impactos negativos a la salud y al ambiente. En la ficha de seguridad de la murexida aunque no se dispone de datos cuantitativos sobre efectos toxicológicos y ecológicos, se recomienda claramente no incorporarse a suelos ni a cuerpos de agua, mientras que para el negro de eriocromo T cita que se trata de un químico irritante potencialmente cancerígeno, además de ser un compuesto muy tóxico el cual puede provocar a largo plazo efectos negativos para los organismos acuáticos, igualmente se recomienda que no debe ser incorporado a suelos (ver anexos). (Merck, 2005).

³ **Manejo inadecuado:** Algunos desechos peligrosos eran neutralizados con cal y posteriormente desechados por la alcantarilla 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.

En la mayoría de los laboratorios Latinoamericanos, se efectúan ensayos que generan desechos, estos contienen diferentes tipos de sustancias y son de pH extremadamente ácido (pH aproximadamente 3) o básico (pH aproximadamente 12), el tratamiento que generalmente se realiza es neutralizarlos (se llevan a pH 7), diluirlos y desecharlos por la alcantarilla, es posible además que solo se realice una dilución o que simplemente no se haga ningún tratamiento (López, 2004). En los anteriores procedimientos no se considera la materia orgánica (debida a la presencia de indicadores metalocrómicos) contenida en estos desechos; la cual en algunos casos no es fácilmente degradable por actividad biológica, proporciona coloración al efluente y entra a contaminar el recurso hídrico; igualmente no se consideran las sales de algunos metales no pesados, que pueden generar alteraciones en el ambiente, como es el caso de la eutrofización, dureza⁴, alta conductividad eléctrica entre otros.

Con esta investigación se pretende presentar y desarrollar una propuesta que permita adelantar el tratamiento de los desechos complejométricos por medio de un proceso que integre las técnicas de fotocatalisis heterogénea y fitorremediación con el fin de dar una disposición adecuada a este tipo de residuos químicos generados en los ensayos químicos realizados en el laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Universidad del Cauca.

⁴ **Dureza:** término que se refiere a la presencia en el agua de iones polivalentes como el magnesio, calcio, hierro, manganeso, aluminio, entre otros. La dureza en el agua genera un alto consumo de jabón, baja limpieza, costras en las tuberías, el manganeso tiñe con manchas desagradables diferentes tipos de materiales, el hierro proporciona sabor desagradable al agua; aunque la dureza no es tan perjudicial para la salud (un exceso de magnesio en el agua genera un efecto laxante), si lo es para mantener un equilibrio en el suelo, sobre todo si se utiliza el agua en el riego de cultivos (Sawyer *et al*, 2000).

4. JUSTIFICACIÓN

Las aguas superficiales son una de las mayores fuentes de abastecimiento de agua potable en Colombia. Se estima que cerca del 80% de las áreas urbanas y rurales se abastecen de este tipo de fuentes (CEPIS, 2000). La ventaja del uso de estas fuentes desde el punto de vista económico es importante debido a que se evita el uso de equipos de bombeo, que pueden llegar a ser muy costosos; sin embargo, estas fuentes son las más susceptibles de ser contaminadas.

Una de las mayores causas de contaminación hídrica en el país incluye 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 (CEPIS, 1997). El mayor problema asociado con la contaminación hídrica en el país es la descarga de compuestos tóxicos patógenos y materia orgánica, particularmente a los ríos, que sirven como abastecimiento de agua potable, irrigación de cultivos y recreación; la situación se hace más grave al establecer que solo el 0.21% de las aguas residuales recibe tratamiento antes de verterse 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, 1997).

Numerosos municipios de nuestro país se abastecen de fuentes superficiales que presentan elevados contenidos de materia orgánica. Los contaminantes orgánicos 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 en la descomposición de las plantas y en los desechos animales; 2) químicos orgánicos sintéticos, que incluyen pesticidas, químicos volátiles y otros químicos sintéticos como los indicadores ácido-base producidos comercialmente o generados como desechos industriales; 3) Los químicos orgánicos que entran o son generados como subproductos de los reactivos usados en la potabilización del agua (Edwards, 1997).

La presencia de indicadores metalocrómicos (materia orgánica) y sales en los desechos complejométricos⁵ generados en los laboratorios de análisis químico,

⁵ **Desecho complejométrico:** Residuo generado en la realización de análisis volumétricos para cuantificar la cantidad de iones multivalentes (calcio, magnesio, manganeso, hierro, etc.) presentes en una muestra acuosa, donde siempre se utilizan en este método indicadores metalocrómicos; es importante resaltar que los metales presentes en este tipo de desecho no son metales pesados, por lo tanto no se presentara una bioacumulación de los mismos en los tejidos vegetales o animales. Los metales calcio, magnesio, hierro y manganeso son importantes en la síntesis de proteínas, carbohidratos, clorofila y crecimiento de las plantas.

proporciona coloración, aumento de la conductividad eléctrica, dureza, eutrofización y otras formas de contaminación del recurso hídrico.

Debido a lo anterior, la combinación fotocatalisis y fitorremediación puede considerarse como una novedosa y prometedora técnica para el tratamiento de desechos complejométricos, generando beneficios académicos, ambientales, económicos, bajo costo y generación de productos (biomasa posiblemente útil como alimento para animales) y técnicos (simplicidad de los sistemas). Esta combinación de técnicas aprovecha las ventajas y minimiza las desventajas de cada una, para lograr un tratamiento de los desechos complejométricos de una manera más eficiente.

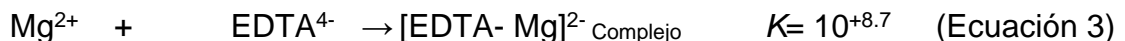
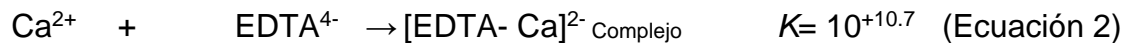
5. MARCO TEORICO

A continuación se presentan los conceptos básicos utilizados para el desarrollo de esta investigación que cuenta con dos fases compuestas por las técnicas de fotocatalisis heterogénea y fitorremediación las cuales son utilizadas para la eliminación de compuestos contaminantes del recurso hídrico.

5.1 DESECHOS COMPLEJOMÉTRICOS

Son el resultado de la realización de pruebas de dureza para análisis de agua, estos cuentan con la presencia de indicadores metalocrómicos (negro de eriocromo T, Murexida), ácido etilendiaminotetracético (EDTA) y Sales Metálicas de Magnesio, Calcio, Hierro y Manganeso.

La prueba de dureza se realiza por medio de un método titulométrico, este método requiere de un agente titulante, una solución de ácido etilendiaminotetraacético o sus sales de sodio. Estos compuestos, usualmente representados por EDTA, son agentes quelantes y forman complejos iónicos muy estables con Ca^{2+} , Mg^{2+} y otros iones bivalentes que causan dureza, como se muestra en las ecuaciones 1, 2 y 3.



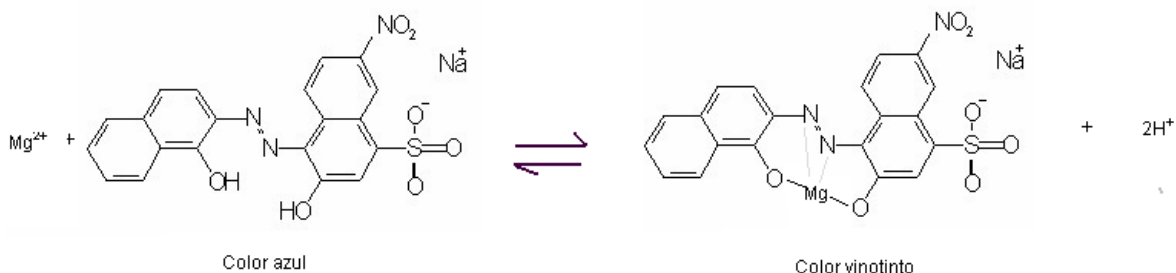
El uso exitoso de EDTA para determinar la dureza depende de que se tenga un indicador que muestre en el momento en el que EDTA se encuentre en exceso, o que todos los iones que causan dureza hayan formado complejos.

El medio conocido como negro de eriocromo T (NET) funciona como un excelente indicador para mostrar el punto en el que los iones que causan dureza han formado complejos. Cuando se añade un poco de NET a un agua dura con un pH aproximadamente de 10.0, se combina con unos pocos iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} para formar un complejo débil de color vino tinto, como se muestra en la ecuación 4 y en la figura 1 (Sawyer, 2001)



(Ecuación 4)

Figura 1. Formación del complejo Negro de Eriocromo T – Mg



Fuente: Snoeyink y Jenkis, 2000

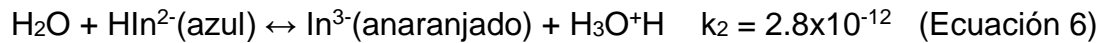
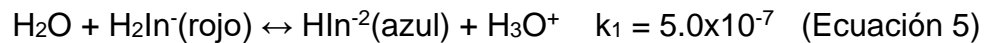
Durante la titulación con EDTA a la solución que contiene Ca^{2+} y el complejo NET- Mg, el EDTA reacciona primero para formar un complejo EDTA - Ca (II), y sólo cuando ha reaccionado todo el Ca^{2+} con el EDTA, empieza a descomponerse el complejo NET - Mg (II). La terminación de la reacción con NET - Mg se anuncia por el cambio de color vinotinto del complejo NET - Mg al azul del NET libre. Esto equivale al punto final de la titulación en que han reaccionado ambos metales Ca^{2+} y Mg^{2+} (dureza total) con el agente oxidante. (Jenkins, Snoeyink, 2000)

A un pH entre 12 y 13, la murexida forma con el ion Ca^{2+} un complejo de color rosado menos estable que el complejo Ca-EDTA por lo que al añadir EDTA, en primer lugar se compleja el ion libre y después lo hace el calcio del complejo Ca-murexida y, cuando todo el calcio a reaccionado se produce el cambio de color de la disolución al color del indicador libre (violeta en medio alcalino). (Arribas, 1977)

5.2 INDICADORES METALOCROMICOS

Son colorantes orgánicos que forman quelatos con iones metálicos en un intervalo de pH característico del catión y del colorante. Con frecuencia, los complejos son tan intensamente coloreados que permiten la detección visual en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-7} M. (Skoog, 1992)

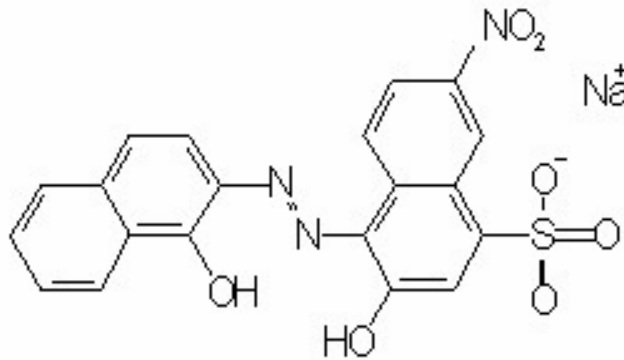
5.2.1 Negro de Eriocromo T. El negro eriocromo T es un típico indicador de iones metálicos ampliamente utilizado en las titulaciones de varios cationes comunes. Este compuesto tiene un grupo sulfónico que se disocia completamente en agua, así como dos grupos fenólicos que se disocian parcialmente. Su comportamiento como ácido débil se puede describir con las ecuaciones 5 y 6.



Se observa que los ácidos y bases conjugadas tienen distintos colores. Por tanto, el negro de eriocromo T se comporta como indicador ácido / base tanto como un indicador de iones metálicos; este compuesto es inestable en disolución, debido a que la molécula contiene un grupo oxidante (nitro) y otro reductor (azo), como se muestra en la figura 2.

Los complejos metálicos del negro de eriocromo T suelen ser rojos por tanto, para observar un cambio de color en este indicador se debe ajustar el pH a 7 ó mas, de forma que predomine la forma HIn^{2-} , azul del indicador. (Skoog, 1992)

Figura 2. Estructura molecular del Negro de Eriocromo T



Fuente: Snoeyink y Jenkis, 2000

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del negro de eriocromo T

Nombre IUPAC	sodium (4Z)-4-[(1-hydroxynaphthalen-2-yl-hydrazinylidene]-7-nitro-3-oxo Y-naphthalene-1-sulfonate
Formula molecular	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ NaO ₇ S
Peso molecular	461.38 g/mol
Estado físico	Sólido
Color	Negro
Olor	Débil
Valor pH a 10g/l H ₂ O (20°C)	~ 3
Densidad de amontonamiento	~ 400 – 600 kg/m ³
Solubilidad en agua (20°C)	50 g/L

Fuente: Ficha de seguridad MERCK

Tabla 2. Información toxicológica: Negro de Eriocromo T

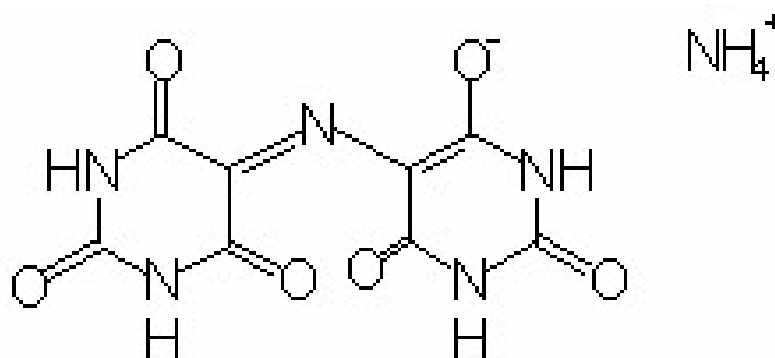
Toxicidad aguda	LD ₅₀ : (oral,rata): 17590mg/Kg Síntomas específicos en ensayos sobre animales: Ensayo de irritación ocular (conejo): irritaciones Ensayo de irritación cutánea (conejo): sin irritación
Toxicidad subaguda a crónica:	Mutagenicidad bacteriana: Salmonella typhimurium: positiva
Informaciones adicionales sobre toxicidad	Característica probable en base a los datos fisicoquímicos: Tras inhalación de polvo: irritaciones leves Tras contacto con la piel: irritaciones leves Tras contacto con los ojos: irritaciones Tras ingestión: irritaciones leves
Información ecológica:	Toxico para organismos acuáticos. Puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático. Toxicidad para los peces. P. promelas LC50: 6mg/L/96h Toxicidad de bacterias: bacterias CE50:10-100mg/L No incorporar a suelos ni acuíferos.(Merck,2005)

Fuente: Ficha de seguridad MERCK

- **Otras indicaciones.** Para nitrocompuestos aromáticos en general: efecto sistémico: Methemoglobi-nemia con cefaleas, arritmias, bajada de tensión, dificultades respiratorias y espasmos. Síntomas primarios: cianosis (coloración azulada de la sangre).
Para colorantes azoicos en general: colorantes azoicos, que contienen una componente arilamínica son potencialmente cancerígenos. Se recomienda, por lo tanto, manejar el compuesto de acuerdo con las características propias de la amina.
- **Usos.** Análisis químico como indicador para valorar metales, producción y análisis farmacéuticos. En algunas de sus aplicaciones como indicador complejométrico es usado disuelto en trietanolamina.

5.2.2 Murexida. La murexida o purpurato de amonio es un indicador para análisis cuantitativo de metales como cadmio, cobalto, níquel, cobre y útil además en la determinación de dureza del agua; a temperatura ambiente se presenta como un sólido marrón oscuro e inodoro según las propiedades físicas y químicas presentadas en la tabla 3, en solución este indicador es inestable, (PANREAC, 2008)

Figura 3. Estructura molecular del indicador murexida



Fuente: Universidade Federal do Pará(2007)
www.ufpa.br/quimicanalitica/triticomplexacao.htm

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del indicador murexida.

Nombre IUPAC	Ammonium 2,6-dioxo-5-[(2,4,6-trioxo-5-hexahydropyrimidinylidene)amino] -3 <i>H</i> -pyrimidin-4-olate
Formula molecular	C ₈ H ₈ N ₆ O ₆
Peso molecular	284.19 g/mol
Estado físico	Sólido
Color	Pardo oscuro
Olor	Inodoro
Valor pH a 1g/L H ₂ O (20°C)	~ 5
Densidad de amontonamiento	~330 Kg/m ³
Solubilidad en agua (20°C)	~1 g/L

Fuente: Fichas de Datos de Seguridad Panreac, Analista y Merck

En la actualidad según la ficha de seguridad de Merck sobre la murexida no se conocen datos cuantitativos sobre la toxicidad y efectos ecológicos del producto pero se recomienda no incorporar a suelos ni a fuentes de agua.

5.3 TRATAMIENTO DE RESIDUOS TÓXICOS Y PELIGROSOS:

Existe toda una gama de pretratamiento de residuos tóxicos que tienen por objeto hacerlos más accesibles a la recuperación de materiales y energía, desintoxicación química o biológica, destrucción térmica o deposición en vertedero de seguridad. En general como pretratamiento se utilizan procesos físicos tales como sedimentación, flotación, centrifugación, filtración, ultrafiltración, evaporación, destilación, osmosis inversa, intercambio iónico, absorción, etcétera. También los procesos químicos tales como neutralización, oxidación-reducción, precipitación, combustión en lecho fluidizado y otros, los cuales son de gran utilidad dependiendo de cada tipo de residuo y su destino final. (Casas, 1998)

5.3.1 Remoción de metales. Para la remoción de metales en aguas residuales existen diferentes técnicas como:

5.3.1.1 Fijación de Metales. Este proceso elimina selectivamente iones de metales pesados presentes en un residuo industrial peligroso en fase líquida, mediante la fijación de éstos en moléculas sintéticas unidas covalentemente a un substrato como el gel de sílice; se aplica en aguas de enjuagues de chapados y residuos líquidos peligrosos o lixiviados que contienen una concentración de metales demasiado baja.

5.3.1.2. Intercambio iónico. Es un proceso que retiene, de forma reversible, metales pesados o iones peligrosos de soluciones diluidas en una resina intercambiadora de iones, eliminándolos del flujo de agua residual para su reutilización como agua de proceso. En casi todas las aplicaciones de este tratamiento es necesario pretratar el flujo residual antes de pasar al sistema de intercambio iónico, con objeto de eliminar sólidos suspendidos, compuestos orgánicos y agentes oxidantes. Se aplica en agua de lavado de los tanques de enjuague de industrias como galvanoplastia y acabado del metal, aguas residuales industriales que contienen cromo, cadmio, níquel, complejos metal-cianuro y otros metales diluidos, recuperación de ácidos, como el nítrico, sulfúrico y fluorhídrico, de fresadoras químicas, soluciones anodizadoras de la industria metálica.

5.3.1.3. Ósmosis Inversa. Este proceso separa el agua de sales inorgánicas y algunos compuestos orgánicos de peso molecular relativamente alto. El agua residual con una alta carga contaminante se pasa a través de una membrana semipermeable, la cual permite sólo el paso de ciertos componentes de la solución, siendo impermeable para la mayoría de los sólidos disueltos orgánicos e inorgánicos. El residuo debe ser tratado previamente para proteger la membrana de una carga excesiva de sólidos en suspensión, valores extremos de pH, aceites y grasas. Se utiliza en la eliminación y recuperación de metales pesados de residuos de galvanoplastia, eliminación y recuperación de alcoholes y tintes de la industria textil, cromados de residuos acuosos, eliminación de pesticidas.

5.3.1.4. Reducción química. Consiste en la transferencia de electrones reactivos de un compuesto a otro, y se utiliza, bien para convertir los componentes tóxicos de los residuos industriales en otros de menor toxicidad, o bien para hacerlos susceptibles de ser sometidos a algún otro tipo de tratamiento. Como agentes reductores se pueden utilizar sulfito sódico, dióxido de azufre, hierro, aluminio, zinc y borohidruro de sodio cáustico. Se utiliza para tratar residuos con cromo hexavalente.

5.3.1.5 Electrodialisis. Este tratamiento es una combinación de membranas sintéticas semipermeables y la electricidad para la eliminación de sales inorgánicas de las aguas residuales industriales, residuos con concentraciones relativamente bajas de plata, níquel, cobre y otros metales, cianuros que contengan metales, plomo soluble, orgánico e inorgánico, recuperación del mercurio procedente de las células utilizadas en la fabricación de cloro.

5.3.1.6 Precipitación química. Mediante este proceso químico un contaminante se transforma en un sólido insoluble, facilitándose así su eliminación posterior de la fase líquida mediante sedimentación o filtración. Los agentes más utilizados para producir la precipitación son cal, sosa cáustica y sulfuros de hierro y sodio. Este proceso se utiliza en la eliminación de metales pesados tóxicos de los residuos peligrosos acuosos, tales como arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel y zinc.

Las anteriores y otras técnicas se han usado para remover metales de aguas residuales (Staedter, 2005), estas técnicas convencionales pueden ser eficientes para lograr la descontaminación de este tipo de aguas, sin embargo, los costos, tanto de construcción como de operación son demasiado altos para países en desarrollo como el nuestro, por lo anterior se hace necesario desarrollar sistemas de tratamiento sostenibles, según las condiciones socioeconómicas y culturales de la comunidad, buscando el mejoramiento del ambiente y por ende la salud de la población.

5.3.2 Métodos de remoción de colorantes y/o materia orgánica

5.3.2.1 Adsorción con carbón Activado. Especialmente útil para la adsorción de compuestos orgánicos disueltos. Remueve contaminantes orgánicos por el proceso de adsorción atrayendo y acumulando el adsorbato sobre su superficie. El carbón activado se utiliza principalmente para tratamiento de aguas y aguas residuales para la remoción de:

- Sustancias orgánicas que producen olores y sabores
- Trihalometanos, pesticidas y compuestos orgánicos de cloro
- Residuos orgánicos tóxicos o peligrosos
- Metales pesados (Romero, 2000)

5.3.2.2 Fotodegradación. Es la reducción de las propiedades útiles de los materiales a causa de cambios químicos resultantes de la absorción de la luz. Entre los cambios químicos puede haber escisión de los enlaces (especialmente de la columna vertebral molecular), formación de color, enlaces cruzados y rearrreglos químicos. Todos los materiales orgánicos pueden fotodegradarse pero el proceso tiene mayor relevancia práctica en el caso de los polímeros en donde la escisión de la columna vertebral del polímero es de particular importancia.

Aunque todos los polímeros orgánicos pueden ser degradados por la luz, la velocidad de degradación varía mucho de un polímero a otro y también depende de las longitudes de onda incidentes. La luz que contienen componentes ultravioleta (UV; longitud de onda mas corta) es mucho mas destructiva que la luz visible. (Parker, 1998)

Las tecnologías tradicionales que se utilizan para la separación de sustancias orgánicas del agua tratada están basadas en procesos de adsorción con carbón activado o por arrastre con aire, sin embargo, dichos procesos sólo transfieren los contaminantes de su fase acuosa a otra que resulta también contaminada, por lo que el problema persiste. En estos casos los contaminantes no son destruidos; solamente son transferidos de un medio a otro.

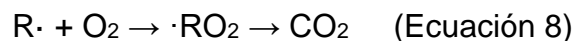
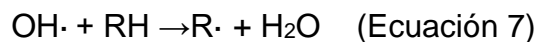
Actualmente existe un grupo de tecnologías basadas en procesos de destrucción de los contaminantes por medio de sustancias químicas conocidas como radicales hidroxilo, las cuales tienen la propiedad de ser altamente oxidantes. En estas tecnologías llamadas “Técnicas Avanzadas De Oxidación” (TAOs), los radicales hidroxilo reaccionan con el contaminante y lo transforman en compuestos inofensivos al ambiente.

Las TAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron las TAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO·) (Glaze, 1987). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos usando como fuente la luz solar (ultravioleta, visible) o fuentes artificiales de luz ultravioleta (lámparas de mercurio o Xenón), y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. (Hincapié y Marín, 2003)

Los TAOs son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para mejorar las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

La fotodegradación directa o excitación directa de los contaminantes por medio de la luz es llamada fotólisis, la cual ocurre sin presencia de sensibilizadores.

Los fotosensibilizadores son compuestos inorgánicos (Fe^{3+} , TiO_2) u orgánicos (ácidos húmicos) que absorben la radiación ultravioleta produciendo especies altamente reactivas como el radical hidroxilo (HO·), anión superóxido (O_2^-). Estas especies atacan los compuestos orgánicos produciendo radicales orgánicos que se descomponen rápidamente produciéndose compuestos inorgánicos.



5.3.2.3 Fotocatálisis Heterogénea. La fotocatálisis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatálisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así la fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatálisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). (Garcés, Mejía, Santamaría. 2003)

Es un proceso que se basa en la absorción directa e 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 tiene lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos la excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

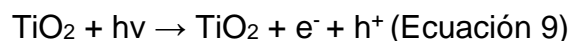
- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

La tecnología consiste en generar radicales hidroxilo que lleven a cabo la oxidación de compuestos orgánicos y/o electrones para la reducción de metales sobre la superficie del semiconductor óxido de titanio.

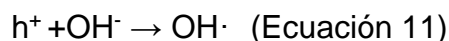
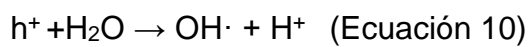
Un sistema fotocatalítico consiste en partículas de semiconductor suspendidas en un solvente, que cuando son iluminadas por la radiación se fotoactivan provocando una serie de reacciones primarias de reducción y oxidación. Cuando se irradia con luz el dióxido de titanio, los electrones (e^-) son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción. (Hincapié, Marín. 2003)

5.3.2.4 Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO₂). (Garcés, Mejía, Santamaría. 2003)

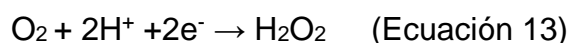
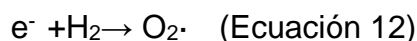
Se cree que en los procesos de oxidación avanzada el radical OH \cdot es la principal especie oxidante, responsable de la fotodegradación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados, aunque en el caso del empleo del TiO₂ el proceso de degradación mediante transferencia electromagnética ha sido de mucho interés por los huecos (h^+) producidos en la banda de valencia del semiconductor. Para el caso del TiO₂, en forma de anatasa se somete a radiación con una longitud de onda inferior a 400nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos h^+ en la banda de valencia. (Ecuación 9)



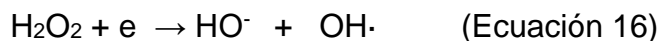
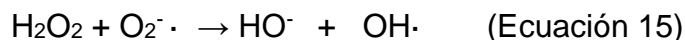
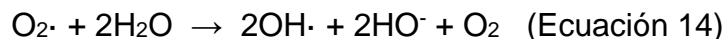
En la superficie del TiO₂, los huecos reaccionan tanto con H₂O absorbida (Ecuación 10) como con grupos OH $^-$ (ecuación 11) para formar radicales hidroxilo (OH $^\circ$).



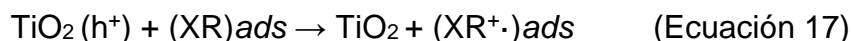
Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (Ecuación 12) y peróxido de hidrogeno (Ecuación 13)



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



El último término, el radical hidroxilo HO° generado, provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa (Ecuación 17).



Parámetros que influyen en el proceso de fotocátalisis con TiO_2 :

- **Longitud de onda e intensidad de la luz:** El dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor, pares electrón-hueco. La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de TiO_2 es más corta cuanto menor es la longitud de onda ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de

onda más corta (UVC) 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 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. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada.

- **El catalizador:** La cantidad del catalizador tiene gran influencia en la eficiencia obtenida, si se utiliza en exceso se puede presentar un efecto de turbidez que dificultan la difusión de la luz ultravioleta. En lo que respecta a su disposición, el dióxido de titanio puede estar en suspensión o inmovilizado. Las partículas de TiO_2 ocasionan la aparición de sólidos suspendidos, parámetro limitado por la legislación en materia de vertidos. Por lo tanto, es necesario separar las partículas de TiO_2 de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo éste uno de los principales inconvenientes a la hora de aplicar esta tecnología debido a su reducido tamaño. Para su separación se pueden usar técnicas de filtración, que encarecerán el tratamiento. La aplicación de técnicas de decantación, dado el reducido peso y tamaño de las partículas a separar, obliga a tiempos de residencia excesivos para que el proceso resulte económico. Para solucionar este problema existen dos alternativas: aumentar el tamaño de las partículas o adherirlas a soportes (vidrio, policarbonato, estireno, etc.) de mayor tamaño para mejorar la decantación y evitar utilizar el catalizador en suspensión, depositándolo sobre las paredes iluminadas del fotorreactor o sobre materiales transparentes a la radiación.
- **Efecto del oxígeno:** Los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales hidroxilo en la interfase del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren una especie aceptadora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de éstos con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos. La presencia de oxígeno es por tanto esencial para que se produzca una oxidación efectiva. Por otro lado, una aireación controlada permite la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una degradación más homogénea. El oxígeno es el oxidante más empleado ya que es el más barato y no compete con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante el proceso fotocatalítico, se detiene totalmente.
- **Temperatura y pH:** La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. Aparentemente el pH no afecta notablemente este tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando TiO_2 a diferentes rangos de pH, pero también se ha comprobado que éste afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones

de los máximos y mínimos de las bandas del TiO₂ debido a su carácter anfotérico. Debe trabajarse a un pH diferente al punto isoeléctrico para el TiO₂ (pH 7), donde la superficie del óxido no está cargada.

- **Concentración inicial del contaminante:** Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir- Hinshenlwod donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato (véase ecuación 18).

$$\left(\frac{dC}{dt} \right)_{\text{inicial}} = r = k \left(\frac{KC}{1+KC} \right) \quad (\text{Ecuación 18})$$

Donde k es la constante de velocidad de reacción y K es la constante de adsorción del compuesto.

Los valores de las constantes son influenciadas por el pH, la temperatura, el catalizador y la intensidad de la radiación además de las propiedades de los compuestos involucrados.

- **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 TiO₂. La turbidez interfiere en la interacción de la luz ultravioleta y el catalizador, reduciendo la eficacia de la reacción de detoxificación.

5.3.2.5 Biorremediación. Otra alternativa factible y muy utilizada a nivel mundial para la limpieza de cientos de compuestos orgánicos peligrosos, tales como: pesticidas, compuestos halogenados, aromáticos y nitroaromáticos, hidrocarburos poliaromáticos, bifenilos policlorados es la degradación biológica (Garcés, *et al* 2003).

La biorremediación en Colombia ha sido muy utilizada por la industria petrolera donde se ha aplicado en aguas residuales contaminadas con fenoles (Grosso, *Et al*, 1995) y trazas de aceites (Castañeda, 1997). Un estudio mas reciente muestra la aplicación de microorganismos en la biodegradación de materiales polímeros (Catalina, *Et al*, 2004) Sin embargo, esta técnica puede ser no factible en casos en los que se presentan compuestos persistentes a la degradación biológica, y para aquellos en los que su toxicidad se presenta a muy bajas concentraciones.

En los últimos años, el tratamiento de aguas residuales mediante la utilización de estanques con plantas acuáticas (fitorremediación) ha despertado un gran interés en los investigadores por el potencial que ha presentado la depuración de las

mismas. Algunos de estos sistemas han logrado proporcionar un sistema de tratamiento integral, donde no solamente se remueve eficientemente material orgánico, sólidos suspendidos, sino que también se reducen nutrientes, sales disueltas, metales pesados y organismos patógenos, se obtiene al final del tratamiento un efluente de buena calidad, generando además productos con un valor económico importante (Caicedo, 2002).

5.3.2.6 Fitorremediación. La fitorremediación hace parte de la biorremediación⁶, y se define como el conjunto de métodos para degradar, asimilar, metabolizar o detoxificar metales, compuestos orgánicos asimilables, radioactivos y petroderivados, por medio de la utilización de plantas con la capacidad fisiológica y bioquímica de absorber, retener degradar o transformar dichas sustancias. (Drewes, 2003).

Las bases conceptuales de la fitorremediación provienen de la identificación de plantas que hiperacumulan metales. Existen plantas que tienen esta capacidad intrínseca pero también pueden obtenerse con estas capacidades por medio de técnicas de Ingeniería Genética (Cámara, 2002).

La fitorremediación se basa en el empleo de plantas terrestres o acuáticas, para extraer contaminantes del ambiente. Algunas plantas tienen la capacidad de concentrar metales en sus tejidos y en algunos casos son capaces de capturar y degradar plaguicidas, explosivos o hidrocarburos del suelo y las aguas subterráneas sea por sí mismas o por la acción de las bacterias que viven en sus raíces. Además las plantas contribuyen a reducir la acción del viento y la lluvia sobre las zonas contaminadas por lo que evitan que la contaminación se extienda a otras zonas; es eficaz en aquellos lugares en los que la concentración de contaminantes es reducida y requiere que éstos se encuentren en la rizosfera⁷, profundidad a la que pueden llegar los sistemas radiculares de los vegetales. Gracias al sistema de captación de nutrientes de las plantas, éstas pueden extraer del subsuelo los contaminantes que son introducidos en sus tejidos junto al agua y las sales necesarias para el desarrollo de los vegetales (COMEI, 2005).

Las plantas acuáticas se desarrollan y crecen en medios muy húmedos o completamente inundados. Básicamente tienen los mismos requerimientos de las plantas terrestres y son afectados fundamentalmente por los mismos factores

⁶ **Biorremediación:** utilización de organismos que se encuentran en la naturaleza (como: bacterias, musgos, hongos o plantas), para la degradación y biotransformación de residuos peligrosos. Lo anterior considerando que estos seres vivos necesitan elementos nutritivos para sobrevivir y multiplicarse. Algunos estudios muestran que dichos organismos tienen la capacidad de descomponer sustancias químicas peligrosas para obtener alimento y energía degradándolas, generalmente hasta sustancias inofensivas en su mayoría consiste en CO₂, H₂O, sales y otros (Litchfield, 1996).

⁷**Rizosfera:** parte del suelo inmediato a las raíces, tal que al extraer una raíz, es aquella porción de tierra que resta adherida a la misma.

ambientales. Muchas macrófitas acuáticas presentan altas tasas de crecimiento y producción, lo cual favorece su capacidad para absorber sustancias disueltas en el agua y transformarla en biomasa, con un consecuente efecto depurador del agua donde crecen (Valderrama, 1997).

Las plantas acuáticas aportan oxígeno al agua, pueden absorber una amplia gama de sustancias, desde nutrientes en forma de amonio y nitratos hasta metales pesados y derivados de hidrocarburos (Reddy, 1990). Estas plantas se clasifican en: flotantes, sumergidas y emergentes (Caicedo, 2002);

Una de las aplicaciones más interesantes de las plantas acuáticas es el "biohome"⁸, desarrollado por la NASA en Estados Unidos, en la década de los 80. En los ensayos realizados por la NASA, las excretas humanas producidas dentro del biohome son tratadas por medio de filtros híbridos que utilizan plantas emergentes (*Iris pseudacorus*, *Typha latifolia*, *Scirpus californicus*, *Panicum repens*, *Canna flaccida*, *Zantedeschia aethiopica*). El efluente de estos sistemas de tratamiento puede, después de un proceso de desinfección con luz ultravioleta, utilizarse en el baño y la cocina del biohome (Jonhson, A.1990).

En el caso de esta investigación se utilizaron las plantas flotantes específicamente lenteja de agua.

5.3.2.6.1 Lemna o Lenteja de agua. La lenteja de agua es una planta perteneciente a la familia de las lemnaceas, del genero *lemna*, tiene una estructura muy simple, posee una fusión de tallo y hoja llamado fronda, con tamaños que varían de 0.1 a 2 cm de diámetro, la cual forma el material flotante de la planta que hace que se extienda sobre la superficie del agua. La tasa de reproducción relativa puede estar entre 0.1 y 0.5 por día, lo cual significa que en condiciones ideales, puede doblar su biomasa en dos días (Caicedo, 2000).

La lenteja de agua toma los nutrientes a través del lado inferior de la fronda y de la raíz, esto permite que el proceso de la planta sea más eficiente. El crecimiento de esta planta de agua muestra una clara relación con la temperatura, encontrándose en diferentes medios, considerando la temperatura ideal los 17 grados centígrados con una mínima de 7 grados centígrados, en temperaturas menores a 7 grados la planta desarrolla un mecanismo de protección que consiste en resguardarse en el centro de la planta hasta que las condiciones externas sean las adecuadas.

Las lentejas de agua pueden tolerar un amplio rango de pH pero él mas recomendado se encuentra entre 4.5 y 7.5, a un pH superior puede tener serios efectos sobre su crecimiento (Zirshchky y Reed, 1988) (Crites y Tchobanoglous, 2001).

⁵ **Biohome:** "hogar vital", sistema cerrado para alojar a un ser humano y hacer posible su supervivencia en el espacio interestelar. esto implica la renovación completa del agua, puesto que no hay suministro exterior

Estas plantas tienen sus partes fotosintetizadoras sobre la superficie del agua y sus raíces se extienden abajo, dentro de la columna o lámina de agua. Ellas toman dióxido de carbono y el oxígeno de la atmósfera a través de sus hojas o fronda, y los otros nutrientes necesarios del agua por medio de sus raíces. Además estas sirven de medio de soporte para crecimiento de bacterias la filtración de sólidos suspendidos (Caicedo, 2002).

Considerando que la lenteja de agua contiene más proteínas que la soya, esta se ha utilizado básicamente como alimento para animales domésticos (pollos, rumiantes y patos) y peces (Leng, et al, 1995)

Tabla 4. Contenido proteico de la lenteja de agua

Componente	Peso seco, %
Proteína cruda	38.7
Nitrógeno (N)	5.9
Fosforo (P)	0.6

Fuente: Tchobanoglous, 2001

En Vietnam las plantas acuáticas (lenteja de agua) se venden húmedas a un costo de 0.02 dólares por kilogramo las cuales son utilizadas en la alimentación de peces, ganado, patos y caracoles comestibles, convirtiéndose en una fuente de ingreso para el campesino que la vende en los mercados más cercanos como cultivo comercial (Tacon y Barg, 1999), (Pescot, 1991).

Algunas experiencias donde se ha utilizado la lenteja de agua como forraje para peces, han dado como resultado un aumento en la producción de los mismos (Edwards, 1996).

En algunos lugares como Pensilvania, se utiliza la lenteja de agua como suplemento alimenticio para pollos, cerdos y conejos (Thornapplehill, 2005).

5.3.2.6.2 Remoción de los constituyentes y mecanismos de acción de la lenteja de agua. La remoción de la Demanda Biológica de Oxígeno DBO y de los Sólidos Suspendidos Totales SST, es por lo general bastante buena, con menor eficiencia demostrada para nutrientes, metales y organismos patógenos. Los mecanismos que operan en la remoción se describen a continuación.

- **Remoción de DBO y SST.** La remoción de la DBO en los sistemas con lentejas de agua se da como resultado de la actividad biológica, la cual es similar a las reacciones que se llevan a cabo en las lagunas facultativas. Las lentejas de agua cubren la superficie de las lagunas y limitan el crecimiento de las algas, reduciendo de este modo el oxígeno de la columna de agua para la actividad bacteriana aerobia. Además limitan la re-aireación con ayuda del viento

proveniente de la atmósfera, dificultando así la posterior remoción de DBO. Como consecuencia la carga de DBO debe limitarse a 25lb/ac.d (25kg/ha-d) o menos.

La mayoría de sistemas de tratamiento de aguas residuales con lentejas de agua se diseñan para lograr un tratamiento secundario.

En cuanto a la remoción de los SST la lenteja de agua desempeña un papel muy importante. La superficie mullida que forman las lentejas de agua bloquea la luz solar, aumentando la sedimentación al crear condiciones de reposo. La tasa a la cual los sólidos suspendidos descienden, depende de la naturaleza de éstos. A las algas le toma un tiempo largo de 6 a 10 días morir y empezar a sedimentarse (Tchobanoglous, 2000).

- **Remoción de nitrógeno.** El nitrógeno se remueve en los sistemas de tratamiento acuáticos por medio de la nitrificación-denitrificación microbiana, y en menor grado por asimilación de las plantas y la cosecha. En los sistemas de lenteja de agua, la denitrificación ocurre rápidamente; sin embargo, la nitrificación requiere un suministro de oxígeno (Tchobanoglous, 2000).
- **Remoción de Fósforo.** La toma por parte de las plantas y la cosecha es el mecanismo de remoción del fósforo en los sistemas con lentejas de agua. Por lo general se puede eliminar menos de 1mg/L de fósforo mediante este mecanismo. (Tchobanoglous, 2000).
- **Remoción de metales y compuestos orgánicos traza.** Los mecanismos de remoción incluyen la toma de estos compuestos por parte de las plantas, la precipitación química y la adsorción. Las lentejas de agua han demostrado que acumulan 27µg de zinc, 10µg de plomo y 5.5µg de níquel por miligramo de lenteja de agua cuando se exponen a 10mg/L de los tres metales. Dado que las concentraciones de los metales en las aguas residuales municipales son muy bajas, la concentración de los metales en las lentejas de agua es de igual manera baja (Tchobanoglous, 2000).

Los sistemas de tratamiento con plantas acuáticas son relativamente sencillos de construir y de operar, no requieren para su funcionamiento de grandes insumos de energía, maquinaria, ni personal especializado. Lo anterior es factible debido a que en muchos casos el deterioro de las fuentes hídricas por vertimiento de residuos líquidos obedece en Colombia a la falta de recursos económicos, técnicos o humanos necesarios para poner en marcha sistemas de tratamiento convencionales y la implementación de un sistema como este es menos costoso y fácil de manejar que un gran proyecto para la recuperación de un cuerpo de agua deteriorado (Valderrama, 1997). El uso de la Lenteja de agua en el tratamiento de aguas residuales, se constituye entonces en una alternativa económica para la solución de un problema ambiental y de salud, como es la descarga de diferentes tipos de aguas residuales con o sin adecuado tratamiento a las fuentes hídricas.

5.3.2.7 Acoples fotocatalíticos y biológicos. En la actualidad muchos sistemas de tratamiento de aguas residuales incorporan con éxito plantas acuáticas en su proceso de depuración. El procedimiento más común es colocar una densa población de plantas flotantes en una laguna de oxidación y cosechar periódicamente una parte de la población, con el fin de mantenerla en una fase exponencial de crecimiento y en el máximo de su eficiencia; es lo que se hace con los jacintos y lentejas de agua o Lemna (Valderrama, 1997)

La combinación de un reactor anaeróbico con un estanque de Lemna podría ser una opción muy prometedora. En primer lugar ambas son tecnologías de bajo costo (Lettinga & Hulshoff, 1994; Reed, 1990). En segundo lugar se puede complementar la una con la otra. El sistema anaeróbico puede hidrolizar y reducir la materia orgánica y convertir el nitrógeno y fósforo orgánicos a formas solubles fácilmente asimilables por las plantas y el estanque de Lemnaceae puede acumular estos nutrientes y formar biomasa⁹, la cual puede ser fácilmente removida del agua y posteriormente utilizada como fuente de proteínas para animales, bioabono (utilidad de gran importancia en países tropicales, debido a que el empleo de abonos incrementa considerablemente los costos de un sistema de producción agrario) o fuente de energía como es la producción de biogas (Valderrama,1997)

En Colombia se ha implementado la técnica de fitorremediación en la Universidad del Valle utilizando Lemna; algunos trabajos que lo sustentan son:

- Evaluación de estanques con Lemna *Spirodella Polyrhiza* para el tratamiento de aguas residuales domésticas y el postratamiento del efluente de reactores U.A.S.B. (Fonnegra, 1998)
- Estudio de la cinética de remoción de cobre en aguas residuales por medio de plantas acuáticas (Lemna) modeladas según un reactor Batch (Agudelo y Castro, 2003).
- Eficiencia de remoción de la materia orgánica en un sistema de lagunas con lenteja de agua y su influencia en el crecimiento de la planta. (Pérez, 2000).
- Sucesionalidad de la fauna de macroinvertebrados de la planta de tratamiento de aguas residuales en sistemas UASB lagunas Duckweed en serie (Molano,2000)
- Estimación de la velocidad de nitrificación en un sistema de Lagunas Duckweed ubicado en Ginebra Valle (Murillo, 2002).

⁶ **Biomasa:** cantidad de materia viva producida en un área determinada de la superficie terrestre, o por organismos de un tipo específico (Kent,2000)

- Evaluación de la remoción de nutrientes del agua residual doméstica en un sistema de lagunas duckweed con y sin pretratamiento UASB (Quintero, 2000)
- Evaluación de factores físicos, químicos y biológicos en el desempeño de reactores Duckweed, con y sin pretratamiento anaerobio en el tratamiento de aguas residuales domesticas (Glas, 2000)
- Balance de nitrógeno en un sistema de lagunas Duckweed con y sin pretratamiento anaeróbico UASB (Saavedra,2000)

Teóricamente pueden reconocerse varios estudios de fotocátalisis acoplados a técnicas de desinfección. El acople de fotocátalisis a un tratamiento biológico es un proceso poco explorado por lo que resultaría de mucha utilidad estudiarlo en Colombia y publicar resultados interesantes sobre este tema.

A nivel mundial se han venido desarrollando diferentes tipos de acoples fotocatalíticos y biológicos para descontaminar cuerpos de agua, debido a que representan una solución potencial a los altos costos de los procesos de oxidación avanzada de algunos compuestos no biodegradables. En estos procesos combinados se pretende utilizar el proceso químico como pre-tratamiento para aumentar la biodegradabilidad de los efluentes o eliminar la toxicidad del mismo, mientras que la mineralización total se completaría en el proceso biológico (FAI-Momani, 2003).

En el Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) en la Plataforma Solar Almería se lleva a cabo el proyecto CADOX en el que se desarrolla una tecnología de tratamiento simple y de bajo costo para aguas residuales industriales, enfocado a plaguicidas y disolventes clorados no biodegradables, considerados como sustancias tóxicas prioritarias por la Unión Europea. El objetivo del proyecto CADOX es el desarrollo, hasta niveles comerciales de una tecnología de lazo híbrido cerrado basada en los procesos de oxidación avanzada (POAs) y en los procesos de tratamiento biológico para el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con compuestos orgánicos persistentes. Se busca demostrar que el acoplamiento de los PAOs (fotocatálisis y mediante TiO_2 , foto-fenton y ozono y el tratamiento biológico es un procedimiento apropiado para la descontaminación de aguas residuales que contengan siete plaguicidas de solubilidad media-alta considerados como PHS por la UE (Alachlor, Atrazina, Chlorfenvinphos, Diuron, Isoproturon, Lindano y Pentachlorophenol), el mismo objetivo con los disolventes clorados no biodegradables (NBCS) considerados como PHS por la UE (dicloroetanol, diclorometano y triclorometano (cloroformo)) (Maldonado, Malato, Oller, Gernjark, Blanco y Alarcón Plataforma Solar Almería-CIEMAT)

En la Universidad de Barcelona España (Bienio 1999-2001) se realizó el estudio "Combination Of Photo-Oxidation Processes With Biological Treatment" , en este

se dio a conocer que con el proceso de fotocatalisis utilizando luz UV se logró mejorar el grado de biodegradabilidad de los compuestos y se redujo el tiempo necesario para la eliminación en el proceso biológico, el proceso combinado con oxidación biológica mejora el porcentaje de eliminación de la materia orgánica.

Además se realizó un estudio sobre tratamiento fotoquímico-biológico del contaminante biorecalcitrante (5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone (AMBI)) en los desechos de una industria real, en el que se reporto que la combinación fotoquímica fenton con un reactor de flujo biológico para la degradación del AMBI es un éxito, operando continuamente debido a que se ha removido 100% de la concentración inicial del AMBI y 80.3% del carbono orgánico Disuelto (DOC). El acople fotoquímico- biológico es un efectivo tratamiento para los desechos industriales, además es una alternativa que reduce costos, tal como se reporta en los estudios antes mencionados. (Pulgarin, *et al*, 2001).

Algunos de los investigadores citados anteriormente ejecutaron un estudio presentando una combinación fotoquímica (Fenton) y un reactor de flujo biológico para la degradación de p-nitrotolueneortho- sulfonic acid (p-NTS). Con el pretratamiento de foto-fenton se mineraliza hasta cierto punto y aumenta la biodegradabilidad haciendo conveniente el proceso biológico para su total mineralización. (Péringer, *et al*, 1999)

Estudios realizados sobre acoples de procesos de oxidación avanzada (fotocatalisis) y procesos biológicos, han resultado muy satisfactorios debido a que con estos acoples se ha aumentado la biodegradabilidad de contaminantes y disminuido costos de operación de tratamientos de contaminantes. (Sarría *et al*, 2003)

En cuanto a Colombia en el Valle del Cauca la Universidad del Valle con la colaboración de EPFL (Ecole Polytechnique Federale de Lausanne) de Suiza se está gestionando el desarrollo de sistemas acoplados (fotocatalíticos-biológicos) para la eliminación de contaminantes orgánicos (pesticidas) de mayor uso en el cultivo de caña de azúcar presentes en aguas residuales de zonas rurales del valle del Cauca con el objetivo de reducir costos y lograr una producción agrícola limpia. Además de pretender aplicar el sistema de depuración de agua residual (biológico -fotocatalítico) a otras regiones de Colombia.

En la ciudad de Manizales se esta llevando acabo una investigación sobre Fotocatalisis y tratamiento Biológico acoplados para la degradación de plaguicidas de aguas residuales provenientes de la producción del café, con esta investigación se pretende establecer una técnica poco costosa y eficiente para el tratamiento de aguas residuales aportando al desarrollo de nuevas tecnologías que favorezcan el cuidado del medio ambiente. (Villada y Olarte, 2005)

Los antecedentes anteriormente citados, muestra que a nivel internacional los acoples (fotocatalíticos- biológicos), han permitido la descontaminación de efluentes líquidos que contiene diferentes tipos de sustancias, por lo tanto el uso de esta tecnología, para la remoción de materia orgánica y metales provenientes de sales contenidas en los desechos complejométricos puede ser considerada como una tecnología viable en la minimización de la contaminación del recurso hídrico debido a la presencia de este tipo de sustancias.

5.4. OTROS CONCEPTOS UTILIZADOS

Los siguientes conceptos se tuvieron en cuenta para determinar el cambio en la concentración y en la estructura del contaminante.

5.4.1 Ley de Beer. La espectroscopía UV/Vis se usa principalmente en análisis cuantitativo para determinar la concentración de un analito en la muestra. La relación entre la concentración y la absorbancia se describe como la ley de Beer

$$A = \epsilon b c \quad \text{Ecuación 19}$$

Siendo **A** la absorbancia, **ϵ** la absorbatividad mayor molar, **b** la longitud de la trayectoria del rayo en la muestra y **c** la concentración de la sustancia. En la ecuación se ven las tres variables que pueden influir sobre la absorbancia.

La longitud de la trayectoria es la distancia que debe pasar la radiación electromagnética a través de la muestra, si aumenta la radiación encontrará más moléculas de muestra al atravesarla y por tanto se absorberá mas radiación por lo general, la unidad de la longitud de trayectoria es el centímetro.

Con las medidas de absorbancia se puede determinar la concentración de una muestra, por la relación directa entre absorbancia y concentración, definida por la ley de Beer. A medida que aumenta la concentración de una muestra, la radiación que pasa por ella encontrará mas moléculas de la sustancia absorbente y se absorberá mas radiación.

Las concentraciones se miden en molaridad por lo consiguiente, la absorbancia es directamente proporcional a la longitud de la trayectoria, **b** y a la concentración **c**. La ley de Beer es una igualdad, donde se usa la constante de proporcionalidad que es la absorbatividad molar, **ϵ** . Esta absorbatividad depende de la sustancia que se mide y de la longitud de onda de la radiación electromagnética con que se mide. (Spencer, Bodner,Rickard, 2000)

5.4.2 Método de análisis espectroscópico por uv y visible. La espectroscopia UV y visible es un método de absorción para el análisis de moléculas e iones. Se obtiene un espectro de absorción midiendo la absorbancia de una muestra a distintas longitudes de onda. Los picos del espectro representan longitudes de onda de radiación electromagnética cuya energía corresponde a la de posibles transiciones electrónicas en una molécula de la muestra, que de esta manera se absorben. (Maron, Prutton, 1999)

5.4.3 Espectrofotometría. El espectro de absorción de un compuesto es muy característico y la comparación de los compuestos conocidos y desconocidos se utiliza en la identificación de los últimos.

Además un amplio estudio en los espectros de los compuestos orgánicos enseña que ciertas frecuencias están asociadas con enlaces específicos de las moléculas, cuya presencia o ausencia en un compuesto dado se comprueba al examinar si aparecen las frecuencias de los enlaces presentes. Las bandas de absorción se utilizan para determinar la concentración de los compuestos en solución. (Maron, Prutton, 1999)

6. METODOLOGÍA

6.1 Materiales y Equipos

Los reactivos utilizados en el desarrollo de la investigación se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Reactivos puros

Nombre	Pureza (%)	Marca
Dióxido de titanio	80 anatasa: 20rutilo	Degusa P ₂₅
Ácido sulfúrico	98.0	Mallinckrodt
Peróxido de hidrógeno	30	MoL Labs
Negro de Eriocromo T	99	C. Erba
Murexida	98	Janke & Junkel
Etanol	99.9	Merck
Dicromato de potasio	99.5	Panreac
Sulfato de mercurio	99	Karlo Erba
Sulfato de plata	99	R.A. Chemicals
Hidróxido de Sodio	98	Merck
Amoniaco	30	J.P. Baker
Cloruro de amonio	99.7	Mallinckrodt
Sulfato de Mercurio	99	C. Erba
Cloruro de calcio	99	Fisher
Ácido Etilendiaminotetracético	99	C. Erba
Fosfato ácido de Potasio	99	Fisher
Nitrato de Amonio	98	Moll Labs
Sulfato de Zinc	99	Mallinckrodt
Ácido Bórico	99	Mallinckrodt
Sulfato de Cobre pentahidratado	99.5	C.Erba
Sulfato de Cobalto heptahidratado	99	Mol Labs
Cloruro de Manganeso	98	Fisher
Sulfato de Hierro heptahidratado	98.5	Baker Analyzed
Sulfato de Magnesio heptahidratado	99.5	C.Erba

En la tabla número 6 se citan los materiales y equipos utilizados durante el desarrollo del proyecto.

Tabla 6. Materiales y equipos

Nombre	Referencia o característica
Bomba	K.A – Schlauchpumpe – PA -SK8
Espectrofotómetro	De haz simple Hach DR/2010
Espectrofotómetro UV	U.V-Visible Genesys 5
Centrifuga	Becton Kickinson
Reactor digestor	Hach Cod Reactor
pHmetro	Metrohm
Balanzas analíticas	Mettler AE240 Mettler Toledo AB 204-S
Erlenmeyer	Hach, 500 mL
Tubos de digestión	Hach
Tubos de centrifuga	Hach
Mangueras	Plástico transparente
Magneto	En teflón
Balones volumétricos	Pirex
Pipetas	Pirex
Erlenmeyers	Pirex
Espátulas	Metal

Para realizar esta investigación se desarrollaron dos fases, correspondientes a un tratamiento fotocatalítico y uno biológico para lograr la degradación y mineralización de la materia orgánica y la remoción de sales metálicas presentes en los desechos complejométricos.

6.2 FASE I: FOTOCATÁLISIS

6.2.1 Montaje experimental. El sistema utilizado esta compuesto por un fotoreactor, una fuente de luz UV y una bomba de recirculación. Se utilizó como catalizador dióxido de titanio, TiO₂, Degusa P₂₅, empleado en suspensión y como agente oxidante peróxido de hidrógeno al 30%.

6.2.1.1 Fotoreactor. El fotoreactor es un reactor tipo Batch o por lotes, que tiene una capacidad de 250 mL, con recirculación y agitación continua, el cual 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 W de potencia y 45 cm de largo. Esta se encuentra cubierta por una chaqueta igualmente elaborada en pirex.
- Una zona de homogenización que consta de un recipiente (erlenmeyer) en pirex con una capacidad de 500mL y un magneto 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 sistema (Ver foto 1).

Foto 1. Sistema fotocatalítico



6.2.2 Procedimiento de operación

6.2.2.1 Preparación de la Alimentación. Se prepararon soluciones sintéticas del desecho con presencia de Negro de Eriocromo T, a una concentración de 2000 ppm, simulando la forma como este es generado en el laboratorio de la siguiente manera:

- Se prepara la muestra (analito) utilizando sulfato de calcio, sulfato de magnesio, sulfato de manganeso y sulfato de hierro. Para realizar el procedimiento se toman 465 mL de muestra.
- Se agrega solución buffer de amonio (10 mL)
- Se adiciona 1g de indicador NET
- Se mezcla y se titula con EDTA hasta un cambio de color morado-azul (el volumen de EDTA utilizado por titulación es 25 mL)

En el caso de esta investigación fue necesario esperar un tiempo de aproximadamente un día para obtener el color marrón característico del desecho y con el que se realizó la curva de color. (Ver sección 6.2.3.2)

6.2.2.2 Carga y corrida experimental. El reactor se cargó con 500mL del desecho sintético con una concentración de 2000 ppm del indicador Negro de Eriocromo T en el recipiente homogenizador (erlenmeyer), Se conservó el pH en las mismas unidades del desecho generado. Posteriormente se adicionó las cantidades de dióxido de titanio, y peróxido de hidrógeno, de acuerdo al diseño experimental, se mantuvo en agitación constante y se inició el proceso encendiendo la lámpara utilizada (baja presión de mercurio $\lambda = 254$ nm) recirculando la mezcla; se hizo seguimiento del proceso en diferentes intervalos de tiempo de acuerdo con el diseño experimental, tomándose muestras de aproximadamente 30mL centrifugándolas durante 20 minutos, para realizar ensayos de Color, DQO; y para una de las replicas se hizo seguimiento por Uv-Visible. Este procedimiento se realizó para cada unidad experimental (tratamiento) según las condiciones de operación descritas en el diseño experimental.

6.2.3 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 de los contaminantes por colorimetría complementada con espectroscopia UV – Visible y la mineralización usando la técnica de DQO. Los parámetros mencionados se escogieron por ser los más asequibles, además de ser algunos de los más utilizados en el seguimiento de procesos fotocatalíticos.

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, se leyó la absorbancia a una longitud de onda de 600 nm y se halló la concentración en mg/L de O₂ en la curva de calibración.

Para la prueba de color y UV- Visible (con la muestra libre de partículas de TiO₂), se leyó la absorbancia en el espectrofotómetro a 530 y 256 nm de longitud de onda respectivamente.

6.2.3.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO). La Prueba de DQO es ampliamente usada como una forma de medir la concentración de la materia orgánica en los desechos industriales o domésticos. Esta prueba permite medir en un residuo la cantidad total de oxígeno que se requiere para la oxidación de la materia orgánica a dióxido de carbono y agua. La prueba se basa en que todos los compuestos orgánicos, con unas pocas excepciones pueden ser oxidados por la acción de agentes oxidantes fuertes en condiciones ácidas. Durante la determinación de la DQO, la materia orgánica es convertida a dióxido de carbono y agua, independientemente de la capacidad biológica de las sustancias para ser asimiladas (Sawyer, 2000).

La demanda química de oxígeno según el “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” en el Método # 5220 es la cantidad de un oxidante específico que reacciona con una muestra bajo condiciones controladas y la cantidad de oxidante consumida es expresada en términos de su equivalencia en oxígeno; por esta propiedad química única, el ion dicromato es el oxidante especificado en los métodos 5220B, C y D del mismo. En el caso de esta investigación el procedimiento aplicado esta basado en el método colorimétrico a reflujo cerrado 5220-D /2000 basado en los principios del apartado 5220-B del Standard Methods.

El grado de digestión de la muestra se ve afectado por la concentración de DQO que contiene y el tiempo de digestión, el cual generalmente es de dos horas, tiempo en el que se logra la oxidación de los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en la muestra; esta digestión se lleva a cabo a una temperatura de 150 °C en un reactor previamente calentado para luego enfriar la muestra a una temperatura ambiente y finalmente obtener la medida de DQO por medio de la lectura de absorbancia en el espectrofotómetro de haz simple (HACH DR/2010)(foto2), fijado a una longitud de onda de 600nm; esta lectura esta basada en el excedente de Cr⁺⁶ que no ha sido oxidado por la materia orgánica o inorgánica (Tecnocientífica, 2006). Para determinar el valor de la DQO se utilizó la ecuación presentada en el anexo A.

Foto 2. Espectrofotómetro de haz simple (HACH DR/2010)



Otro método empleado para la medición de materia orgánica fue el método de titulación con FAS el cual consiste en adicionar tres gotas del indicador ferroina a la mezcla preparada para el análisis de DQO ya digestada, para obtener un color verde; y posteriormente titular con FAS (0.05 N) hasta lograr una coloración rojo ladrillo. El contenido de materia orgánica se obtiene aplicando la ecuación 20:

$$\text{DQO (mg/L)} = \frac{(a-b)N*8000}{\text{ml de muestra}} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde:

a = mL de sulfato ferroso amoniacal (FAS) gastados en el blanco.

b = mL de sulfato ferroso amoniacal (FAS) gastados en la muestra.

N = normalidad FAS (0.05N)

6.2.3.2 Color. Teniendo en cuenta que la colorimetría está basada en la proporcionalidad entre la concentración de las sustancias y la intensidad de su color en la reacción operada (Ayres, 1970; Skoog ,2001), se relacionó la disminución de color con la disminución de la concentración o degradación de los indicadores negro de eriocromo T y murexida presentes en los desechos complejométricos.

Lo cual se evidenció en el desecho que contenía negro de eriocromo T durante el proceso fotocatalítico, con su disminución del color marrón a un color casi incoloro; con respecto al desecho que contiene murexida se noto un cambio rápido de color desde el momento de su generación de rosado a incoloro cabe resaltar que esto ocurre sin aplicar el proceso fotocatalítico.

El seguimiento del color se realizó utilizando el espectrofotómetro por medio del cual se puede medir la trasmisión o reflectancia aparente de la luz visible como función de la longitud de onda, que permite un análisis exacto del color o la comparación exacta de las intensidades luminosas de dos fuentes de longitudes de onda específicas (Lapedes, 1981), utilizando el método espectrofotométrico, basado en la ley de espectrofotometría para el caso del indicador negro de eriocromo T.

Tomando como referencia la Ley de Beer la cual relaciona la absorbancia con la concentración de la sustancia que absorbe se realizó un barrido en un rango de longitud de onda de 500 a 600nm a diferentes concentraciones del indicador (2000ppm, 1000ppm y 500ppm) para determinar la longitud de onda a la cual se obtiene la máxima absorbancia, debido a que las medidas espectrofotométricas de la absorbancia se hacen normalmente a una longitud de onda correspondiente a un pico de absorción ya que el cambio en la absorbancia por unidad de concentración es mayor en este punto y se alcanza por tanto la sensibilidad máxima. Además la curva de absorción es a menudo plana en esta región, bajo estas circunstancias se puede esperar una buena observancia de la ley de Beer, (Skoog, 1994), para el desecho que contiene negro de eriocromo T; en el caso de la murexida, como ya se había mencionado no fue posible realizar este barrido debido al cambio instantáneo de color.

Las mediciones de absorbancia del negro de eriocromo T se hicieron un día después de preparados los patrones a diferentes concentraciones, debido a que este desecho experimenta un cambio de color de azul a marrón aproximadamente un día después de generado, siendo el marrón el color característico del desecho acumulado en el laboratorio, hecho que se evidenció al dejar en reposo varias muestras. (Ver sección de resultados)

Una vez establecida la longitud de onda a la cual se encontró la máxima absorbancia que fue de 530nm para el negro de eriocromo T, se procedió a determinar la curva de calibración incluyendo otras concentraciones del indicador (50, 500, 1000, 2000 y 4000ppm) para así hallar una ecuación matemática que permita representar la relación absorbancia-concentración del indicador negro de eriocromo T. (Ver anexo B)

De esta manera la ecuación encontrada es $y = 0,000124x + 0,010$ con un coeficiente de correlación de 0,993. En donde: y = absorbancia; x = concentración

6.2.3.3 pH. Según los resultados obtenidos en estudios de fotocatalisis con dióxido de titanio (TiO_2), a diferentes valores de pH, se conoce que este, no afecta notablemente el tratamiento fotocatalítico (Garcés, Mejía y Santamaría, 2003), por lo que durante el tratamiento fotocatalítico del desecho con indicador negro de

eriocromo T, se realizó el seguimiento del pH para observar su comportamiento y controlarlo en caso de presentarse una variación significativa.

La medición de este parámetro se realizó con el pH metro Metrohm (Foto 3), previamente calibrado con unas disoluciones patrón de pH conocidos (4 y 7 unidades de pH), que se utilizan de referencia, con el fin de tener mediciones lo más exactas posibles.

Foto 3. pH-metro Metrohm



6.2.3.4 Espectroscopia UV. El espectro de absorción de una sustancia se obtiene al hacer pasar una radiación electromagnética seleccionada a determinada longitud de onda, a través de una celda del espectrofotómetro, instrumento que permite hacer determinaciones. Dependiendo de la estructura de la sustancia, se produce una absorción de luz que se denomina absorbancia, si el proceso se efectúa a varias longitudes de onda se pueden relacionar absorbancia con longitud de onda y se halla el espectro de la sustancia, que es algo así como sus huella digitales. Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que la diferencia de otras sustancias y que depende de su estructura (Villegas, 1998).

En el desarrollo de esta investigación se realizaron lecturas de UV- visible para observar la degradación de los indicadores Negro de Eriocromo T y Murexida. El seguimiento de este parámetro se realizó durante el proceso fotocatalítico de todos los tratamientos planteados en el diseño experimental en una de las réplicas aplicados al desecho con presencia de negro de eriocromo T, siendo 256 nm la banda de máxima absorción en la región UV para este indicador. Se realizó también la lectura de este parámetro en el desecho con presencia del indicador Murexida en su coloración rosa y translúcida dado que a este desecho no se le realizó el proceso fotocatalítico porque no fue posible hacer seguimiento por medio de color. El equipo utilizado para la lectura de UV-visible fue un espectrofotómetro

UV- Visible marca GENESYS 5 (Ver foto 4) del laboratorio de Biología Molecular de la Universidad del Cauca.

Foto 4. Espectrofotómetro GENESYS 5



6.2.4 Caracterización fisicoquímica de los desechos. Se realizó la caracterización fisicoquímica de cada uno de los desechos, compuestos por los indicadores metalocrómicos: negro de eriocromo T y murexida, los cuales provienen de las pruebas de dureza total y dureza cálcica respectivamente, realizadas en las prácticas de laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria (Universidad del Cauca). En esta caracterización se determinó el volumen, intensidad de color, pH y cantidad de materia orgánica por medio de la prueba de DQO, para cada uno de los desechos.

6.2.4.1 Desechos con presencia del indicador Negro de Eriocromo T (NET). Este desecho esta compuesto por el indicador metalocrómico negro de eriocromo T, ácido etilendiaminotetracético (EDTA), una solución buffer de amonio y analitos como sales metálicas de magnesio, calcio, hierro y manganeso.

Foto 5. Desechos con presencia de negro de eriocromo T



Tabla 7. Características fisicoquímicas del desecho que contiene negro de eriocromo T

Características	Cantidad	Unidad
Volumen	5	L/semestre
Concentración	1294	ppm
DQO	823,4	mg/L de O ₂
pH	10.2	-

Fuente: elaboración propia

6.2.4.2 Desechos con presencia del indicador murexida. Este está compuesto por el indicador metalocrómico murexida en estado líquido, solución buffer de hidróxido de sodio (NaOH), EDTA y el analito como sales metálicas de magnesio, calcio, hierro y manganeso.

Foto 6. Desechos Con Presencia de Murexida



Tabla 8. Características fisicoquímicas del desecho que contiene murexida

Características	Cantidad	Unidad
Volumen	5	L/semestre
Concentración	-	-
DQO	-	mg/L de O ₂
pH	9.78	-

Fuente: elaboración propia

En la caracterización de este desecho no fue posible medir la absorbancia por medio del color para obtener la concentración del indicador debido a que al realizar la curva de concentración versus absorbancia, el color del desecho desaparecía rápidamente hasta quedar incoloro, lo cual no permitió hacer las mediciones de absorbancia a diferentes longitudes de onda.

Lo anterior llevó a pensar que la murexida se volatilizaba, razón que condujo a realizar pruebas de UV para observar el comportamiento de este indicador en el desecho una vez generado (donde presenta una coloración rosada) y en un lapso corto de tiempo (casi que inmediato cuando se torna incoloro). Los resultados de esta medición se presentan en la sección de resultados y análisis del presente documento.

6.2.5 Optimización de las condiciones de operación del fotorreactor. Se realizó el Proceso fotocatalítico para los tratamientos descritos en el diseño experimental de la tabla 9 aplicados a la solución sintética del desecho con indicador negro de eriocromo T, este proceso se aplicó durante ocho horas que es el tiempo máximo en el cual puede estar encendido el reactor fotocatalítico; en la misma tabla se muestra las concentraciones de catalizador y peróxido utilizadas, además los tiempos en los cuales se tomaron las muestras. Cada tratamiento se realizó por triplicado.

Tabla 9. Condiciones experimentales a utilizar en la optimización del proceso fotocatalítico.

Tratamiento	Catalizador (g/L)	Peróxido (ppm)	DQO(mg/L) (horas)						Color(absorbancia) (horas)					
			0	1	3	4	7	8	0	1	3	4	7	8
1	0	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
2	0,1	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
3	0,3	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
4	0,5	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
5	0	30	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
6	0,1	30	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
7	0,3	30	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
8	0,5	30	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
9	0	60	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
10	0,1	60	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
11	0,3	60	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
12	0,5	60	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
13	0	80	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
14	0,1	80	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
15	0,3	80	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x
16	0,5	80	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x

Fuente: Elaboración propia

Igualmente se realizó seguimiento de pH en intervalos de 10 minutos durante las ocho horas y mediante comparación estadística de las diferentes condiciones utilizadas en el fotorreactor se determinó la dosis de catalizador, peróxido de hidrogeno y se optimizó el tiempo de tratamiento, teniendo en cuenta los resultados obtenidos con los análisis de DQO y color. Aunque no se incluyó en el diseño estadístico también se tuvieron en cuenta lecturas de UV a una de las réplicas bajo las mismas condiciones del diseño estadístico como dosis de catalizador, peróxido de hidrógeno y tiempo de muestreo con el fin de analizar el comportamiento del indicador negro de Eriocromo a lo largo del proceso fotocatalítico.

6.2.6 Aplicación del tratamiento fotocatalítico a los desechos. Una vez realizado el análisis estadístico y elegidas las condiciones más adecuadas de dióxido de titanio, peróxido de hidrógeno y el tiempo, en el proceso de optimización con la solución sintética, se dispuso del desecho con presencia del indicador negro de eriocromo T generado en el laboratorio de Ingeniería ambiental y Sanitaria de la Universidad del Cauca para aplicar el tratamiento fotocatalítico por triplicado, durante un tiempo de 3 horas de exposición a la radiación UV, para observar como se comportaba este frente al tratamiento fotocatalítico; pero debido al alto contenido de materia orgánica presente en este desecho la cual no tuvo una reducción significativa durante el proceso (ver sección de resultados), hubo la necesidad de tratar nuevamente el desecho sintético con la dosis óptima para seguir con el proceso de fitorremediación, ya que este desecho contiene menor cantidad de materia orgánica que se esperaba fuera asimilada por las plantas.

Igualmente para este desecho sintético se determinó nitrógeno total, amoniacal, nitritos, nitratos al inicio y al final para conocer si hay aumento o reducción de estos en el proceso fotocatalítico y en el biológico.

6.3 FASE II: FITORREMEDIACIÓN

Una vez tratado el desecho sintético con indicador negro de eriocromo T por fotocatalisis y eliminada su coloración, se procedió a neutralizar (pH de 7), con Acido sulfúrico, con el fin de crear las condiciones ideales para proceder a aplicar un proceso de fitorremediación utilizando lenteja de agua, con este se pretendió evaluar la mineralización del desecho, la remoción de nutrientes y de algunas sales de metales no pesados como Ca, Mn, Mg y Fe contenidos en el desecho.

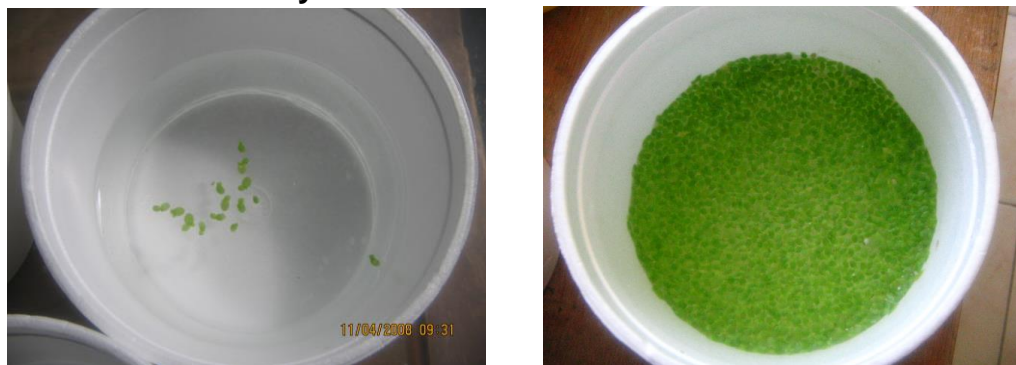
6.3.1 Materiales y métodos. En el proceso de fitorremediación se contó con 14 fitorreactores, algunos ejemplares de las plantas acuáticas Lemnas o lentejas de agua, el desecho previamente tratado por fotocatalisis y la solución de hutner empleada para la aclimatación de las plantas y para los reactores testigo¹⁰ utilizados como control en esta fase de la investigación.

6.3.2 Cultivo de lemna en reactores testigo. Las lemnas o lentejas de agua antes de realizar el cultivo se sometieron a un proceso de lavado primero con agua de clorada y luego con agua desionizada (foto 7), posteriormente las plantas estuvieron en la solución de hutner 1/10 (ver Tabla 10), para lograr su aclimatación (fotos 8 y 9) a las condiciones del ambientales del lugar de cultivo; proceso que se mantuvo durante 22 días tiempo en el que se observó un crecimiento continuo.

Foto 7. Lavado de lemnas



Fotos 8 y 9. Aclimatación en solución de hutner



¹⁰ **Testigo o experimento control:** (el cual es un modelo que cumple con condiciones ideales para que ayude a observar las variaciones durante la experimentación y no contar con ninguno de los factores que estamos probando con el experimento (Vergara, 1997).

Luego de esto las plantas acuáticas lemnas ya aclimatadas se sembraron en los reactores que sirvieron como testigos de la investigación (foto 10) y con los cuales se inició el seguimiento; el medio de cultivo utilizado continuó siendo la solución Hutner 1/10 este medio de cultivo se cambió cada cuatro días para evitar la acumulación de sales generadas por las plantas.

Foto 10. Siembra de lemna en reactores testigo



Tabla 10. Composición de la solución Hutner 1/10

Compuesto	Concentración (mg/L)
Cloruro de calcio CaCl_2	12.20
EDTA	50.00
Fosfato ácido de Potasio K_2HPO_4	40.00
Nitrato de Amonio NH_4NO_3	20.00
Sulfato de Zinc $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.50
Ácido Bórico H_3BO_3	1.50
Sulfato de Cobre pentahidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.40
Sulfato de Cobalto heptahidratado $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.020
Cloruro de Manganeso $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.52
Sulfato de Hierro heptahidratado $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.50
Sulfato de Magnesio heptahidratado $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50.00

Fuente: Caicedo, 1996

6.3.3 Tratamiento de los desechos. Simultáneamente después de aclimatadas las plantas se realizó la siembra de lemna en el desecho sintético tratado por fotocatalisis, para así observar si continúa su desarrollo igual que el de las plantas que están en el testigo y determinar la si hay remoción de materia orgánica y sales metálicas.

6.3.4 Descripción de las unidades experimentales de fitorremediación. Se utilizaron 14 recipientes plásticos con las mismas características, tamaño (con capacidad de 250 mL), color (amarillo claro) y forma (circular).

De estos recipientes, se cargaron con 200mL de solución de Hutner tres reactores testigo para obtener una mayor confiabilidad en los resultados y once con el desecho tratado por fotocátalisis (Se utilizó este numero de reactores debido a el volumen que se necesito para realizar las pruebas de análisis químico, además para tener un mayor control y facilidad en el conteo de las frondas). (Ver foto 11)

Foto 11. Reactores para fitorremediación



Cada uno de estos reactores se cargó con 200mL y se colocaron 10 frondas muy saludables para dar inicio al proceso. Los reactores se colocaron en una zona a iguales condiciones de temperatura y luminosidad.

Las lentejas de agua de los reactores testigo se mantuvieron allí por un tiempo de 15 días, con el fin de observar el crecimiento de estas plantas, además de comparar este crecimiento con el de la plantas de los reactores del tratamiento del desecho las cuales se mantuvieron en estos durante 5 días como se muestra en la sección de resultados.

6.3.5 Evaluación o seguimiento del proceso de fitorremediación. Mediante la técnica de absorción atómica se determinó de forma cuantitativa la presencia de metales Calcio, Magnesio, Hierro y Manganeso, contenidos en el desecho tratado por fotocátalisis; además se determinó nitrógeno amoniacal, nitrógeno total, nitritos y nitratos como se mencionó en la aplicación del tratamiento fotocatalítico en la sección 6.2.6.

6.3.5.1 Espectroscopia de absorción atómica. La espectroscopia atómica es de amplia aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo, los átomos en fase de vapor absorben aquellas radiaciones cuyas energías coinciden exactamente con las de sus transiciones electrónicas. Las líneas de absorción más útiles corresponden a la excitación del átomo desde un estado fundamental a uno de sus estados excitados, mejor que a una transición desde un estado excitado a otro; las líneas pertenecientes a estas últimas transiciones son generalmente tan débiles que no se detectan debido al escaso número de átomos del estado excitado. Así, pues, un típico espectro de absorción atómica producido por una llama consta predominantemente de líneas de resonancia que son la consecuencia de las transiciones desde el estado fundamental a niveles superiores. Tiene suma importancia advertir que la longitud de onda de una línea de resonancia de absorción es idéntica a la de la línea de emisión correspondiente a la misma transición.

La espectroscopía de absorción atómica (EAA) constituye un método muy sensible para determinar más de sesenta elementos. Existen varias publicaciones en que se consideran los detalles sobre la determinación de aluminio, calcio, cromo, cadmio y otros elementos.

Para el caso de la presente investigación se utiliza este método para la cuantificación de metales como magnesio, manganeso, hierro y calcio presentes antes y después del tratamiento biológico del desecho. (Skoog, 1992)

6.3.5.2 Determinación de nitrógeno amoniacal y nitrógeno total. El método Kjeldahl sirve para determinar el contenido en nitrógeno en muestras orgánicas e inorgánicas. Se basa en la digestión de la muestra en ácido sulfúrico concentrado a ebullición, con la adición de un catalizador. La muestra se digiere hasta disolución y oxidación de la muestra. El nitrógeno contenido en la muestra se convierte en amonio sulfato.

Añadiendo un exceso de solución de sodio hidróxido, el ion amonio es liberado en forma de amoníaco, destilado y recogido sobre una solución de ácido bórico o sobre una solución valorada de ácido sulfúrico. El amoníaco recogido es determinado con una solución valorada de ácido o se valora por retroceso con solución de sodio hidróxido de concentración conocida, si se recogió sobre ácido sulfúrico. Los resultados se pueden expresar en % N, % NH₃ o proteína (%N x factor). (Panreac Química, 2008)

6.3.5.3 Determinación de nitritos y nitratos. Se utilizó el kit de Merck para determinación de nitritos y nitratos.

Los análisis nombrados anteriormente se realizaron en el Laboratorio de Análisis de Aguas Industriales del Departamento de Química de la Universidad del Cauca.

6.3.5.4 DQO y pH. Se determinaron por los métodos citados en el proceso fotocatalítico.

6.3.5.5 Análisis del crecimiento vegetal. Para este análisis se midió el crecimiento vegetal (tanto en el reactor testigo, como en el reactor del desecho pretratado con fotocatalisis heterogénea) por conteo de las frondas producidas diariamente. Con este conteo de frondas en los reactores testigo y en los reactores con el desecho se realizó una comparación y se pudo determinar si el desecho es o no asimilable por las plantas, y si este crecimiento es proporcional a la reducción de materia orgánica y sales presentes en el desecho.

6.3.6 Evaluación final. Una vez transcurridos 5 días y con el fin de evaluar la calidad del efluente se determinaron los parámetros mencionados en el análisis químico para determinar el porcentaje de remoción de nutrientes y de los metales (Ca, Mg, Mn, Fe). Debido a que la técnica de absorción atómica es costosa y que precisamente en esta fase se pretendía determinar la remoción de metales por medio de lentejas de agua, solamente se evaluó su contenido al inicio y al final del fitotratamiento. También se tuvo en cuenta la medida pH, color y de DQO para observar el grado de mineralización del desecho con presencia de Negro de eriocromo T.

7. RESULTADOS Y ANÁLISIS

7.1 FASE I: FOTOCATÁLISIS

7.1.1 Ensayos preliminares. Considerando que en el laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, se generan en las prácticas de docencia y en las actividades de investigación y extensión, cierta cantidad de desechos que contienen indicadores metalocrómicos los cuales según reportes bibliográficos, son perjudiciales para el ambiente y posiblemente para la salud humana; y teniendo como referencia estudios anteriores en fotocátalisis heterogénea para el tratamiento de indicadores acido-base como fenolftaleína y naranja de metilo, se consideró la posibilidad de evaluar esta técnica para el tratamiento de desechos complejométricos que contienen los indicadores negro de eriocromo T y murexida; además de complementar este proceso acoplándolo a un tratamiento biológico para valorar si por medio de este se puede lograr la remoción de sales metálicas que pueden estar presentes en este tipo de desechos.

Para el desarrollo de la fase I de la investigación que consiste en el tratamiento del desecho por medio de fotocátalisis se llevaron a cabo ensayos preliminares para conocer el comportamiento del desecho durante el proceso.

7.1.1.1 Desecho sintético que contiene el indicador NET. Al preparar el desecho sintético que contiene el indicador negro de eriocromo T sobre el cual se realizaron los diferentes ensayos para el tratamiento fotocatalítico, se encontró que este al generarse presenta una coloración azul (producto de la titulación con EDTA) que difiere del desecho que se encuentra acumulado en el laboratorio el cual presenta una coloración marrón. Por esta razón se realizaron dos corridas experimentales utilizando 0.3 g/L de catalizador TiO_2 por un periodo de ocho horas cada una, la primera con el desecho recién generado y la segunda con el desecho preparado con cinco días de anterioridad antes de ser sometido al tratamiento para escoger con cual de las dos condiciones iniciar la investigación. Durante estas corridas se realizó el seguimiento por medio de pruebas de DQO, color (concentración) y lecturas de uv visible para observar la mineralización y degradación del indicador en el desecho.

Gráfico 1. Variación DQO en el tiempo

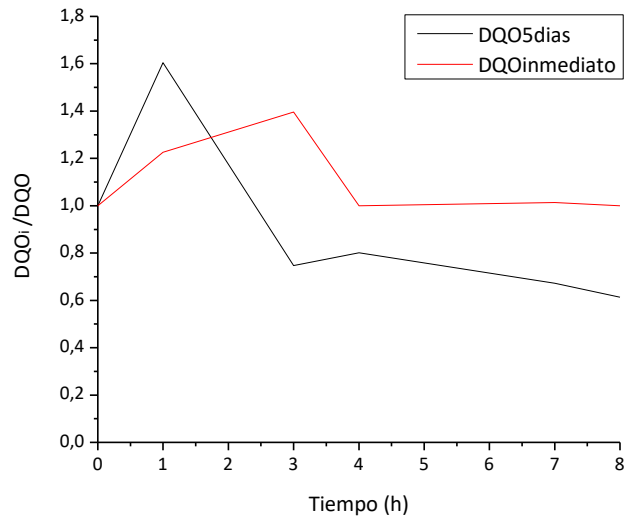
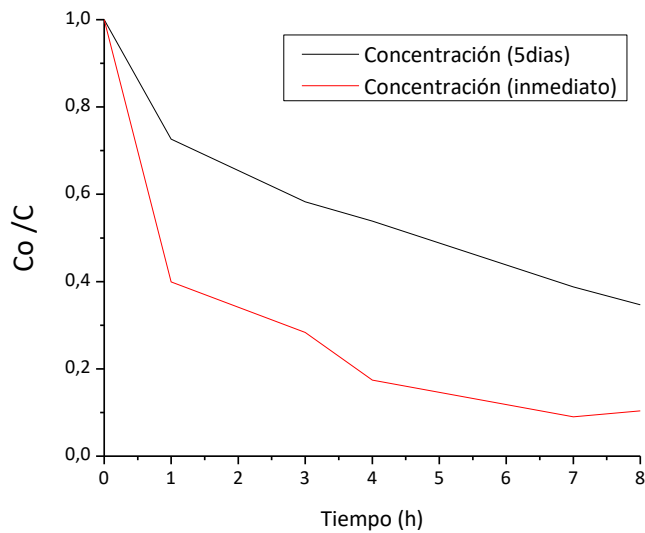


Gráfico 2. Variación color en el tiempo



De acuerdo con los resultados obtenidos en los gráficos 1 y 2, se puede apreciar una disminución del color mayor al realizar el tratamiento al desecho una vez generado, y mayor reducción de la DQO al tratar el desecho después de un tiempo de generado, indicando en este caso mayor mineralización; razón por la cual se decidió trabajar con el desecho sintético cuando este a cambiado de color debido a que de esta manera se presentan las condiciones más afines a las del desecho acumulado en el laboratorio.

Las corridas experimentales para fotocatalisis se continuaron por periodos de ocho horas para determinar con cual dosis de catalizador y de peróxido de hidrógeno se logra mayor grado de mineralización y degradación, además de verificar si el tiempo de tratamiento debía reducirse o no.

7.1.1.2 Desecho sintético con presencia del indicador murexida. En el caso del desecho que contiene el indicador murexida también se realizó un barrido por espectroscopia uv para conocer el comportamiento de este indicador debido a lo mencionado en la sección 6.2.3, el color inicial del indicador en el desecho se torna incoloro con el tiempo mostrando que este indicador es altamente fotosensible y se degrada fácilmente con la luz solar.

Gráfico 3. Estructura del indicador murexida una vez generado el desecho.

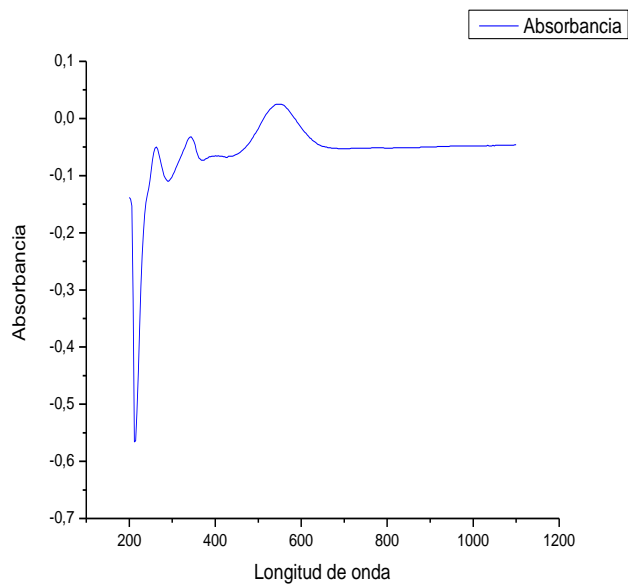
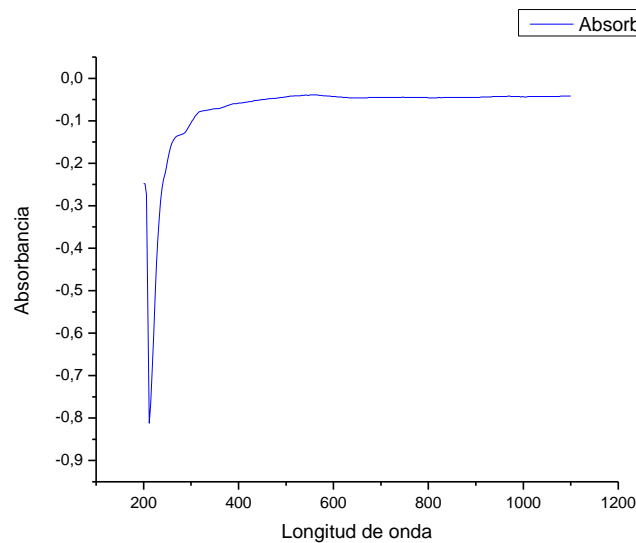


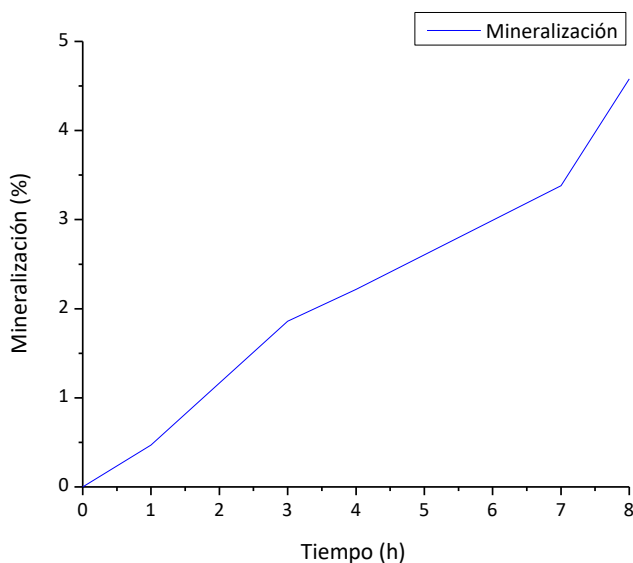
Gráfico 4. Estructura del indicador transcurrido un tiempo.



La presencia del indicador es evidente en la gráfico 3 en el cual se observa un pico a una longitud de onda entre 500 y 550 nm, respaldando lo encontrado en la teoría, mientras que en el gráfico 4 no se observa ningún pico, indicando que ha cambiado parte de la estructura de dicha especie. Los resultados arrojados por las lecturas con UV, y la falta de color en el desecho después de transcurrir un tiempo, hacen inferir que el indicador murexida presente en el mismo, se esta volatilizando o fotodegradando sin necesidad de recibir algún tratamiento.

Con respecto al parámetro de DQO se realizó una corrida experimental por triplicado con 0,3 g/L de TiO_2 que arrojó la información presentada en el gráfico 5 el cual presenta un porcentaje de mineralización de 4,6%, lo cual no resulta significativo para un tratamiento de 8 horas, considerando los costos que esto implica solo para lograr este porcentaje.

Gráfico 5. Porcentaje de mineralización del indicador murexida



Debido a la poca mineralización del desecho con presencia de murexida y a la desaparición del color que impide hacer el seguimiento por este parámetro y considerando que no se cuenta con las herramientas necesarias para poder realizar un estudio más profundo se decidió para efectos de esta investigación no tener en cuenta el desecho que contiene este indicador para su evaluación.

7.1.2 Elección de la dosis óptima del catalizador TiO_2 y el agente oxidante H_2O_2 :

Para determinar la dosis óptima de catalizador dióxido de titanio (TiO_2) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), a utilizar en el tratamiento fotocatalítico del desecho que contiene el indicador negro de eriocromo T, se realizaron una serie de ensayos por triplicado variando las cantidades de estas dos sustancias según lo planteado en el diseño experimental, haciendo seguimiento al proceso por medio de los parámetros de DQO, pH, y color, este último relacionado con la concentración y absorbancia en el UV-visible a una longitud de onda de 530 y 256 nm respectivamente. La variación de DQO y de color en el tiempo se asoció a la mineralización y la degradación del indicador respectivamente.

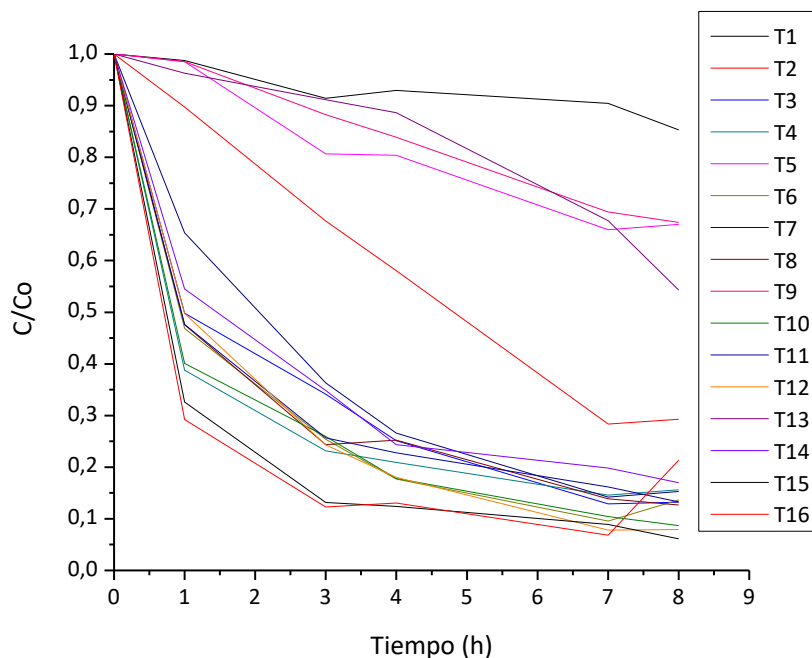
7.1.2.1 Análisis estadístico. Una vez obtenidos los datos de color y DQO después de realizar las corridas experimentales descritas en la tabla 9 por triplicado para los 16 tratamientos se procedió a realizar el análisis estadístico de los datos obtenidos, utilizando el paquete estadístico SPSS 15, por medio del cual se obtuvieron los estadísticos descriptivos (media y desviación típica) de los valores de DQO y color para cada tratamiento (ver anexo C). Normalizando los valores obtenidos mediante el paquete estadístico para los parámetros de color y DQO se obtuvieron las gráficas 7 y 8, en donde se observa el comportamiento de estas variables en el tiempo para cada tratamiento.

7.1.2.1.1 Seguimiento de la concentración del indicador negro de eriocromo T (NET). En el gráfico 6 se diferencia el comportamiento de los diferentes tratamientos, y como varían estos según la cantidad de catalizador, el cual contribuye aumentando la eficiencia en los procesos de degradación.

Los tratamientos T9, T5, T13, y T1 son los que no presentan dosis de catalizador por lo que se ve como este influye en la degradación del contaminante, mostrando menor eficiencia que en los procesos con presencia de catalizador.

En el tratamiento T1 se lleva a cabo un proceso de fotólisis en el cual no hay presencia de catalizador ni peróxido de hidrógeno presentando un comportamiento casi constante, con una remoción del 14,68% por lo que se puede decir que bajo estas condiciones la luz UV tiene poco efecto oxidativo sobre el indicador negro de eriocromo T.

Gráfico 6. Concentración normalizada de negro de eriocromo T Vs. Tiempo



En el caso de los tratamientos T5, T9 y T13 los cuales no tienen catalizador pero si las dosis de peróxido 30, 60 y 80 ppm respectivamente se nota una pequeña variación no tan significativa respecto al tratamiento T1 con una leve disminución de la concentración, esta variación es debida a que el peróxido de hidrógeno genera radicales hidroxilos (ecuaciones 15 y 16) que son los responsables de la degradación oxidativa y mineralización de muchas sustancias orgánicas. (Garcés, Mejía, Santamaría, 2003). Además en estos tratamientos se verifica lo reportado en la teoría en la cual consta que al utilizar mayor concentración de peróxido mayor será la degradación de algunas sustancias orgánicas (Porrás y Avalos, 2000).

Así mismo se observa como el tratamiento T2 que contiene la dosis mínima de catalizador (0,1 g/L) y 0 ppm de peróxido de hidrógeno empieza a marcar la diferencia entre los tratamientos que contienen catalizador y los que no lo tienen, ya que se observa mayor disminución de la concentración en los tratamientos en los que se utiliza catalizador debido a que este es un semiconductor que promovido por energía de determinada longitud de onda, se comporta como material conductor en cuya superficie se desarrollan reacciones de oxido reducción que generan radicales libres muy reactivos, los cuales atacan especies orgánicas que están a su alrededor rompiendo los enlaces de las moléculas y oxidándolas o reduciéndolas hasta convertirlas en especies menos complejas.(Gogate y Pandit, 2004).

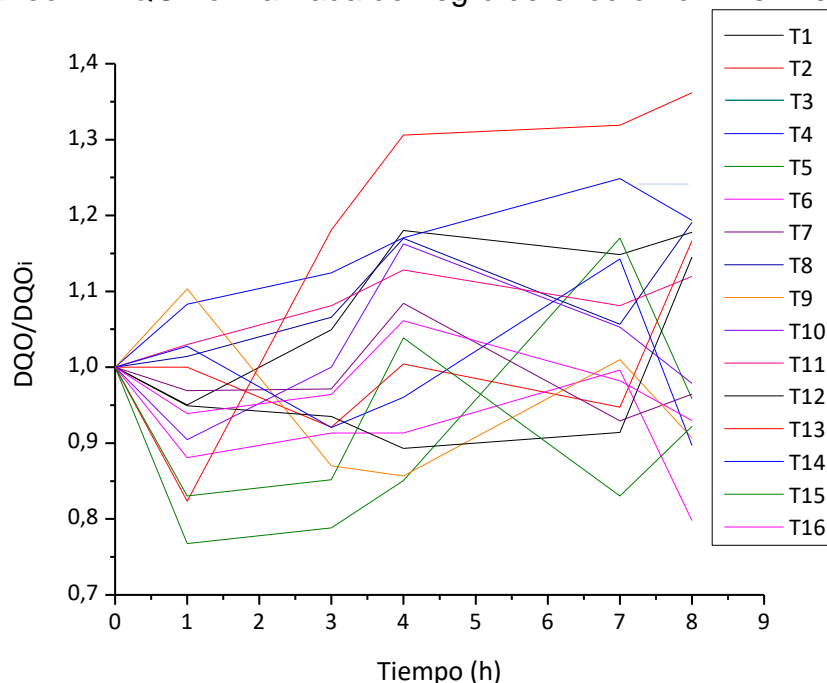
Dado lo anterior se puede decir que el catalizador marca la condición de degradación más no el peróxido de hidrógeno, el cual es sólo un acelerador de la reacción que no es indispensable para la misma (Garcés, 2003), dado que puede sustituirse por oxígeno molecular obtenido por aireación.

Los demás tratamientos que contienen catalizador y peróxido de hidrógeno tienen un comportamiento similar entre sí, observándose en ellos una reducción considerable de la concentración del indicador a lo largo del tratamiento.

Los tratamientos en los cuales se observa mayor reducción de la concentración son los tratamientos T12 con 0,5g/L de TiO_2 y 60ppm de peróxido (92% de remoción), T15 con 0,3 g/L de TiO_2 y 80 ppm de peróxido(94% de remoción) y T16 con 0,5 g/L de TiO_2 y 80 ppm de peróxido (78% de remoción), debido a que estos presentan las mayores dosis de catalizador y de peróxido de hidrógeno, permitiendo mayor área de contacto entre el catalizador, el líquido y generando radicales hidroxilo respectivamente. De esta manera se puede inferir que el tratamiento más adecuado para el indicador NET es el T15, dado que presenta el mayor porcentaje de remoción y no las dosis con mayor cantidad de catalizador posiblemente debido a que cuando el catalizador se encuentra en proporciones muy altas se puede disminuir la capacidad de degradación ya que hay un efecto atenuador de la radiación ultravioleta por la gran acumulación de partículas suspendidas de TiO_2 (Hincapié, *et al* 2004).

7.1.2.1.2 Seguimiento del proceso fotocatalítico por DQO

Gráfico 7. DQO normalizada de negro de eriocromo T Vs. Tiempo

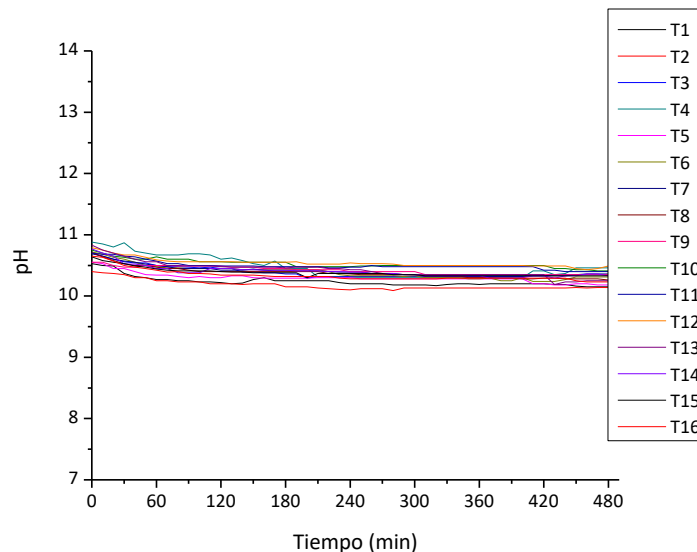


En el caso de la DQO se aprecia en el Gráfico 7, que este parámetro tuvo un comportamiento similar para todos los tratamientos, aumentando en algunas horas su valor inicial a lo largo del tratamiento, indicando que posiblemente no hay mineralización, debido tal vez a la formación de otras especies que no permitieron medir esta mineralización, las cuales no son objeto de estudio en esta investigación. Este comportamiento puede darse también a posibles interferencias en el método colorimétrico utilizado; aunque no se consideró este parámetro para escoger la dosis óptima, si se tuvo en cuenta para decidir el tiempo de tratamiento del desecho.

7.1.2.1.3 Seguimiento del proceso fotocatalítico mediante el parámetro pH.

Como se muestra en el gráfico 8, el pH durante todos los tratamientos no presentó variaciones significativas, manteniéndose en un rango comprendido entre 10,2 y 10,8 debido a que el desecho contiene una solución buffer de amonio que permite que este parámetro permanezca constante.

Gráfico 8. Comportamiento del pH en todos los tratamientos



7.1.2.1.4 Modelo de medidas repetidas para la obtención de la dosis óptima.

Analizados los datos por medio del paquete estadístico SPSS 15, de las tres réplicas para todos los tratamientos y teniendo en cuenta que esta situación experimental fue conducida de manera que a una misma unidad experimental se le aplican sucesivamente varios tratamientos; de donde resultan valores repetidos de una respuesta sobre la misma unidad u objeto se procedió a aplicar un modelo estadístico de medidas repetidas para conocer el comportamiento de la DQO y la

concentración en el tiempo y así establecer la dosis óptima del catalizador y del peróxido de hidrógeno.

Por medio de este modelo y utilizando las pruebas de comparación múltiple como la prueba de Rango múltiple de Duncan y la prueba de Diferencia Significativa Honesta (DSH) de Tukey, las cuales comparan todos los posibles pares de tratamientos e identifican entre cuales de ellos existen diferencias significativas permitiendo escoger cual de ellos es el mas adecuado, se encontró que los tratamientos que presentan una mayor disminución en cuanto a color son los tratamientos T15 y el T11 de acuerdo con la tabla 11, sin embargo, el mejor comportamiento, en el cual hay una mayor degradación es el tratamiento T15 con una dosis de 0.3g/L de catalizador y 80ppm de H₂O₂, afirmando la información suministrada por el gráfico 6. Además mediante esta prueba de Duncan se confirma además que los tratamientos con las condiciones menos favorables son los tratamientos T1(0 g/L de TiO₂ y 0 ppm de H₂O₂) , T5(0g/L de TiO₂ y 30 de H₂O₂), T9 (0 g/L de TiO₂ y 60ppm de H₂O₂) y T13 (0 g/L de TiO₂ y 80 ppm de H₂O₂), respaldando lo analizado en el gráfico 6.

Tabla 11. Subconjuntos homogéneos para el seguimiento por color

	Tratamiento	N	Subconjunto				
			2	3	4	5	1
DHS de Tukey(a,b,c)	15	3	0,05194				
	11	3	0,0605				
	12	2	0,06142				
	4	3	0,069				
	16	2	0,07242				
	7	2	0,07592				
	8	2	0,07658				
	10	3	0,07906				
	3	2	0,08308				
	6	2	0,09417				
	14	3	0,09828				
	2	3	0,13533	0,13533			
	1	2	0,1895	0,1895			
	13	3	0,19978	0,19978			
	5	3	0,23889	0,23889			
9	3		0,32				

	Significación					
			0,051	0,057		
Duncan(a,b,c)	15	3	0,05194			
	11	3	0,0605			
	12	2	0,06142			
	4	3	0,069			
	16	2	0,07242	0,07242		
	7	2	0,07592	0,07592		
	8	2	0,07658	0,07658		
	10	3	0,07906	0,07906		
	3	2	0,08308	0,08308		
	6	2	0,09417	0,09417	0,09417	
	14	3	0,09828	0,09828	0,09828	
	2	3	0,13533	0,13533	0,13533	0,13533
	1	2		0,1895	0,1895	0,1895
	13	3			0,19978	0,19978
	5	3				0,23889
	9	3				0,32
		Significación				
			0,163	0,051	0,066	0,065
						0,114

Se muestran las medias para los grupos en subconjuntos homogéneos.

Basado en la suma de cuadrados tipo III

El término error es la Media cuadrática (Error) = ,003.

a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 2,462

b Los tamaños de los grupos son distintos. Se empleará la media armónica de los tamaños de los grupos. No se garantizan los niveles de error tipo I.

c Alfa = ,05.

7.1.2.1.5 Optimización del tiempo de tratamiento. La estimación del tiempo de tratamiento se realizó teniendo en cuenta los gráficos 9 Y 10, que se muestran a continuación, los cuales indican que en el tratamiento T15 se presenta un porcentaje elevado de remoción de color en la hora tres, con una disminución del 87% de la concentración, mientras que en la hora ocho, hay un 94% de remoción, presentando una diferencia de 7% que no es significativa en un tiempo transcurrido de 5 horas, considerando además el costo que implica llevar el tratamiento por ocho horas. En la foto 12 se muestra como varía el color que está relacionado con la concentración a lo largo del tratamiento T15.

Gráfico 9. Variación de la concentración para el tratamiento T15

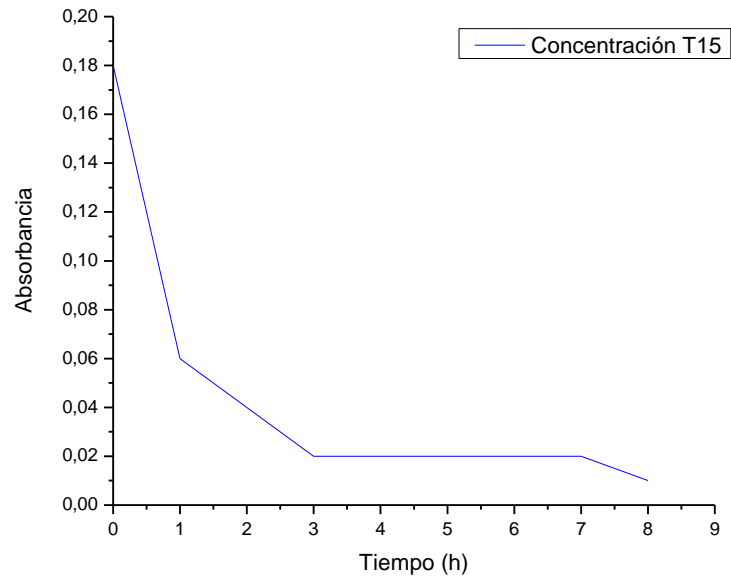


Gráfico 10. Porcentaje de decoloración del indicador negro de eriocromo T a una longitud de onda de 530nm

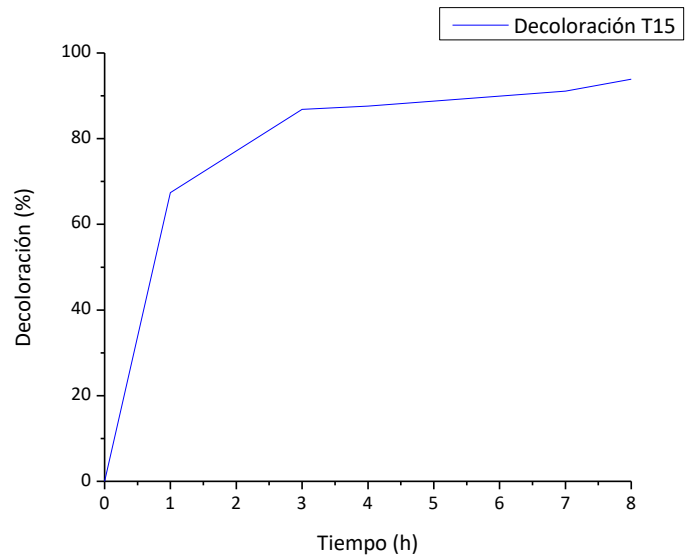
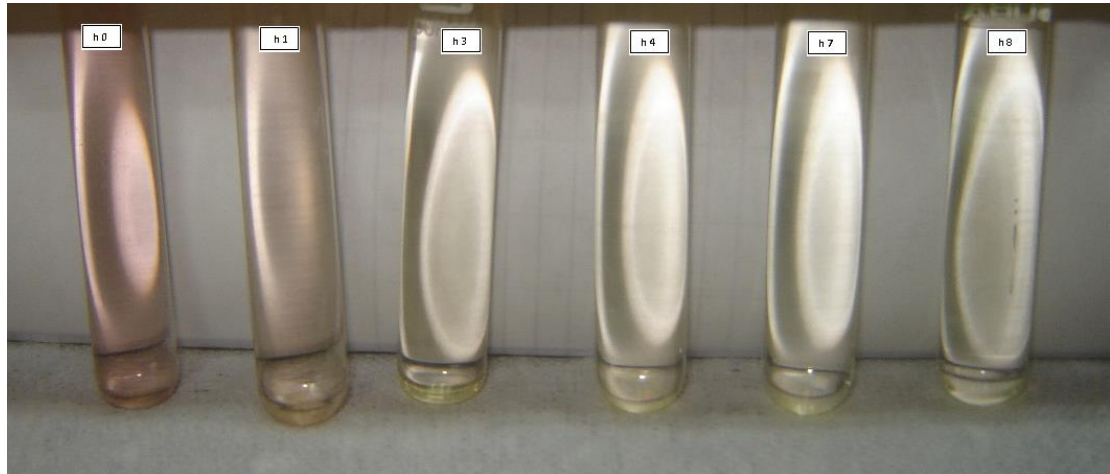


Foto 12. Decoloración del NET con el tratamiento T15



Donde:

h0: Color Hora 0
h4: Color Hora 4

h1: Color Hora 1
h7: Color Hora 7

h3: Color Hora 3
h8: Color Hora 8

Así mismo en los gráficos 11 y 12 donde se plasma los datos obtenidos de DQO durante el proceso fotocatalítico, muestran que el tratamiento en cuanto a reducción de la materia orgánica contenida en el desecho es poco eficiente, lográndose una remoción del 14,83% hasta la hora tres, mientras que en la hora ocho se presenta una remoción de 8%, debido a que hay un aumento en el parámetro de DQO a partir de la hora tres. Con lo anterior se respalda que el tiempo óptimo para el proceso fotocatalítico es de tres horas. (Foto 13)

Gráfico 11. Variación de la DQO para el tratamiento T15

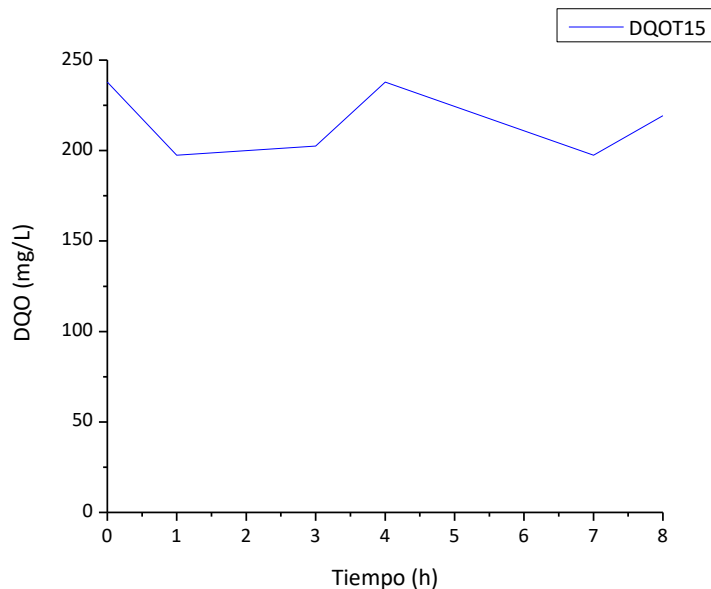


Gráfico12. Porcentaje de mineralización del NET para el tratamiento T15

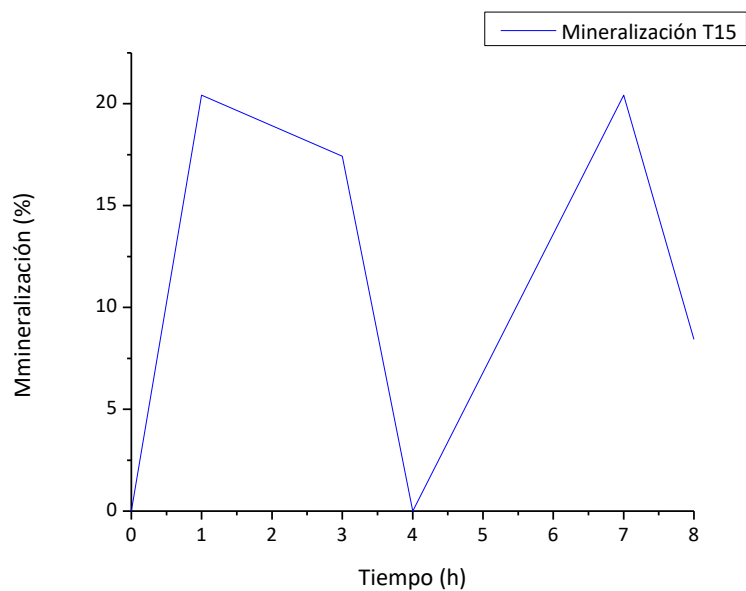
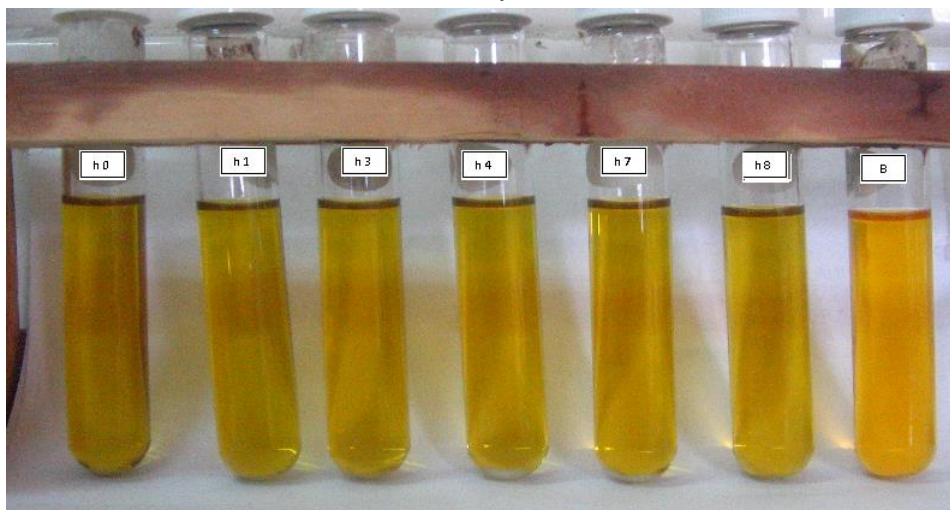


Foto 13. Prueba de DQO para el tratamiento T15



Donde:

B : Blanco

h0: DQO Hora 0

h4: DQO Hora 4

h1: DQO Hora 1

h7: DQO Hora 7

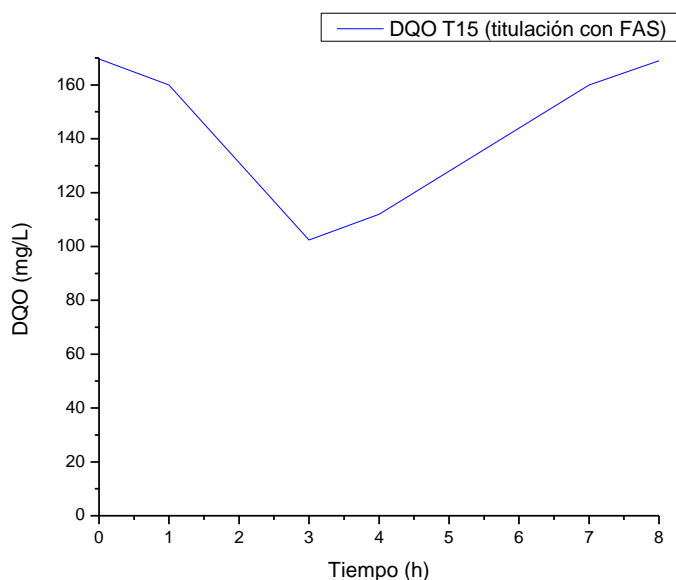
h3: DQO Hora 3

h8: DQO Hora 8

7.1.3 Otros métodos para la determinación del parámetro de DQO

Debido a que no se observaban variaciones significativas en las lecturas de DQO con el método utilizado para su determinación, se realizaron dos pruebas adicionales de DQO por métodos de titulación con FAS (ver foto 14) y lectura de DQO en el espectrofotómetro de haz simple Hach DR/2010 con el programa 430 a una longitud de onda de 420nm utilizando celdas Hach de rango medio especiales para DQO (foto 15) que contiene los reactivos necesarios para la determinación de este parámetro, esto con el fin de corroborar que no era debido a fallas en el método utilizado si no que efectivamente este parámetro durante el tratamiento varía dentro de un rango muy limitado confirmando que posiblemente no hay mineralización durante el proceso, además se puede considerar la formación de otras especies que interfieren con el análisis de DQO y que pueden ser la causa de que a la cuarta hora la DQO aumente su valor, por lo que se ratifica la decisión de llevar el tiempo de tratamiento hasta 3 horas. Los resultados se muestran en los gráficos 13 Y 14, datos de titulación con FAS y celdas HACH respectivamente.

Gráfico 13. Comportamiento de la DQO utilizando titulación con FAS



En el gráfico 13 se muestra una mineralización de 39,6% desde un valor de DQO de 169,6 mg/L a 102,4 mg/L en la tercer hora mientras que en la octava hora la mineralización disminuye a 0,35% volviendo casi al punto inicial 169 mg/L de DQO. Observándose un comportamiento similar al presentado por la DQO con el método colorimétrico utilizado en el presente estudio.

Foto 14. Método de titulación con FAS

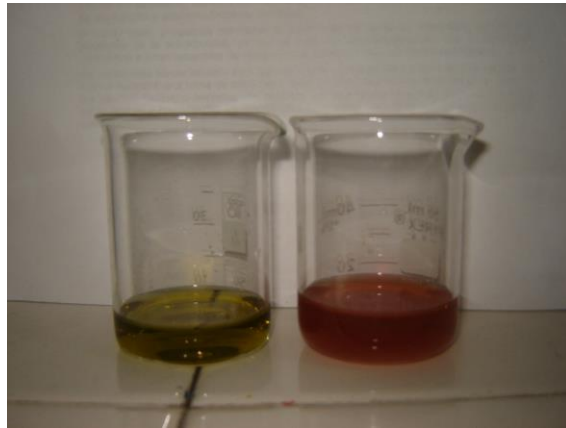


Gráfico 14. Comportamiento de la DQO utilizando celdas hach

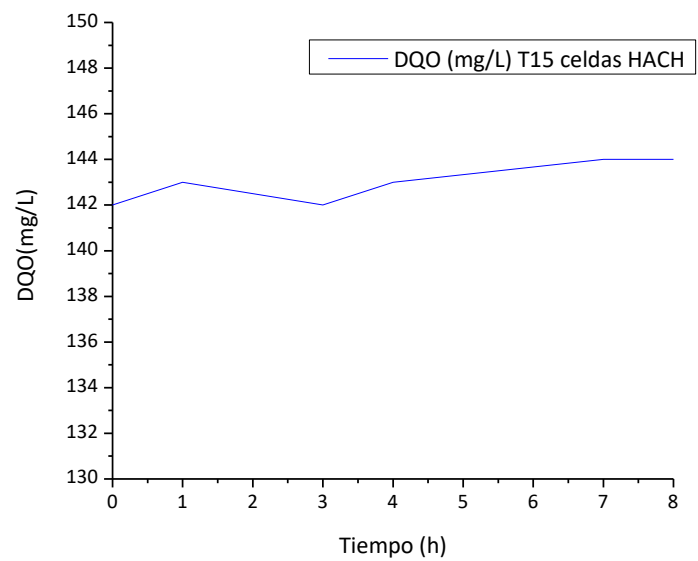
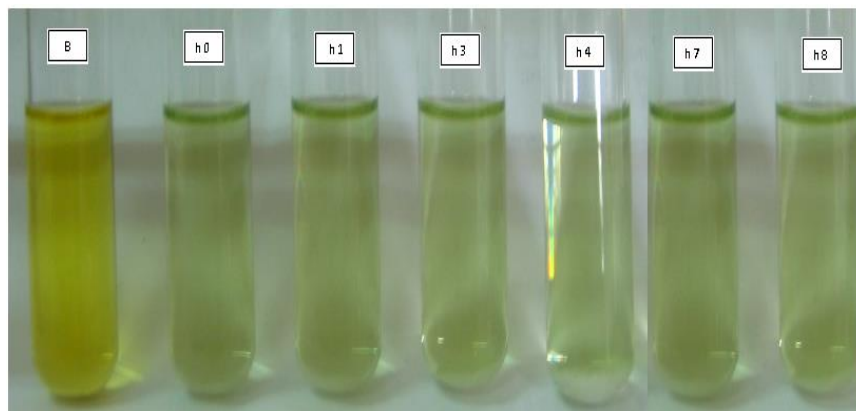


Foto 15. Prueba de DQO utilizando celdas Hach de rango medio.



Donde:

B : Blanco

h0: DQO Hora 0

h1: DQO Hora 1

h3: DQO Hora 3

h4: DQO Hora 4

h7: DQO Hora 7

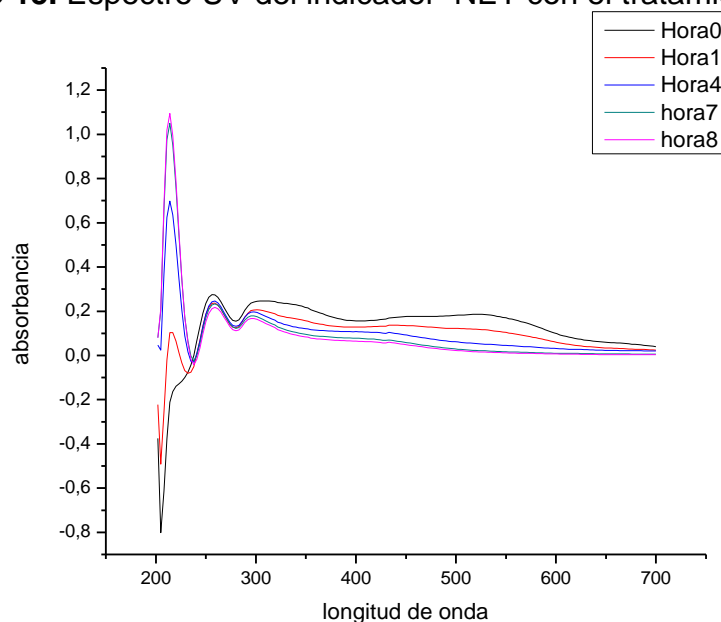
h8: DQO Hora 8

Según el gráfico 14 (Foto 15), no se presenta variación significativa en la DQO durante el tratamiento, ya que esta permanece constante entre 142 y 144 mg/L de DQO. Este método presentó comportamiento similar a los anteriores, ya que se ve claramente en los tres métodos que hasta la tercera hora la DQO baja y luego sube hasta ser mayor o igual que la inicial.

Con lo expuesto anteriormente se manifiesta nuevamente que es posible que no exista mineralización significativa durante el proceso o que esto se deba a la formación de nuevas especies a lo largo del proceso que interfieren en la determinación del parámetro de DQO. Por lo cual se realizaron lecturas de UV que se presentan en el gráfico 15, en el cual se puede apreciar que hay un cambio en la estructura del compuesto inicial mostrando una degradación de este, que se evidencia a partir de la longitud de onda 250nm, corroborando los resultados obtenidos mediante el seguimiento de color a una longitud de onda fija de 530nm en el espectrofotómetro de haz simple Hach DR/2010 por medio del cual se determinó la disminución de la concentración del contaminante, que se hace visible en el cambio de color que muestra la foto 12.

También puede observarse en el gráfico 15, la formación de una o varias especies, entre las longitudes de onda 200nm y 250nm, las cuales pueden interferir en la determinación del parámetro de DQO.

Gráfico 15. Espectro UV del indicador NET con el tratamiento T15



7.1.4 Ensayos adicionales (Determinación del parámetro DQO)

Para determinar que compuesto presente en el desecho interfiere en la disminución del parámetro de DQO se realizaron 4 pruebas adicionales, variando los componentes y sometidos al proceso fotocatalítico con la dosis óptima durante un tiempo de tres horas, obteniendo los resultados descritos en la tabla 12 en la cual se encuentra que durante este proceso se logra una alta mineralización en las pruebas 1 y 2, con un porcentaje de remoción de DQO de 80,06% y 79,28% respectivamente, indicando que la solución buffer y el indicador negro de eriocromo se están mineralizando durante el tratamiento; mientras que en las pruebas 3 y 4 la mineralización es significativamente menor con respecto a las anteriores debido a la presencia de EDTA, el cual posiblemente bajo las condiciones establecidas no logra la mineralización alcanzada para este compuesto, según lo establecido por otros estudios entre los cuales se encuentra el realizado por Rhoads y Davis en el 2004, en el cual se logra una buena remoción de un complejo Cu-EDTA a un pH ácido por medio de fotocatalisis. Por esta razón se considera que el EDTA es uno de los compuestos que interfieren en la mineralización del desecho en el tratamiento.

Tabla 12. Remoción de DQO para diferentes componentes del desecho

No. de prueba	Componentes	% de remoción de DQO
1	Muestra + buffer	80,06
2	Muestra + buffer + NET	79,28
3	Muestra + buffer + EDTA	16,32
4	Muestra + EDTA + NET	57,78

7.1.5 Aplicación del tratamiento al desecho acumulado

Una vez obtenida la dosis óptima para el tratamiento fotocatalítico se procedió a realizar este tratamiento al desecho acumulado en el laboratorio cuantificando los parámetros de color y DQO en intervalos de tiempo de 30 minutos durante 3 horas obteniendo los resultados que se muestran en los gráficos 16 - 19 los cuales muestran que en este proceso se logró un porcentaje de degradación de 28.56 % para el negro de eriocromo T y una mineralización de 29,28%.

Gráfico 16. Variación de la concentración del NET en el desecho acumulado

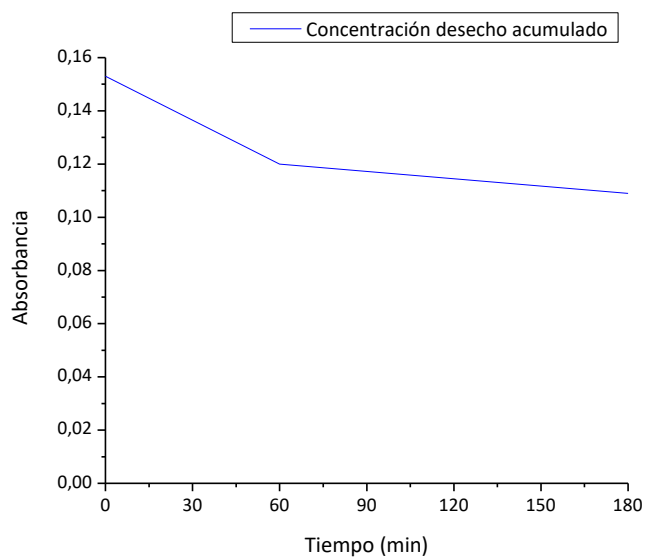


Gráfico 17. Porcentaje de decoloración del NET en el desecho acumulado

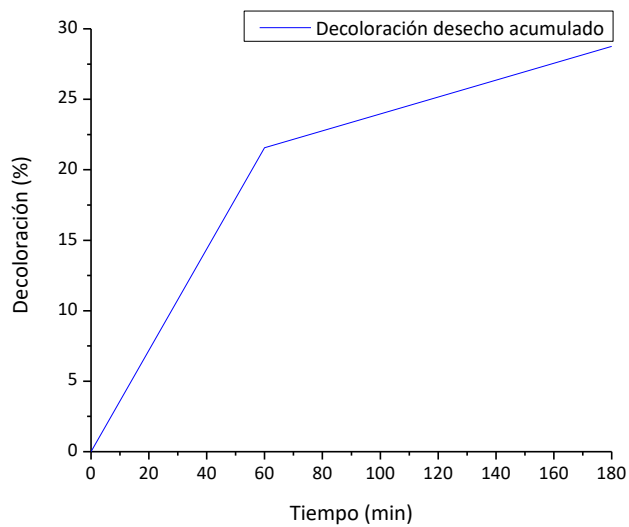


Gráfico 18. Variación de DQO para el desecho acumulado

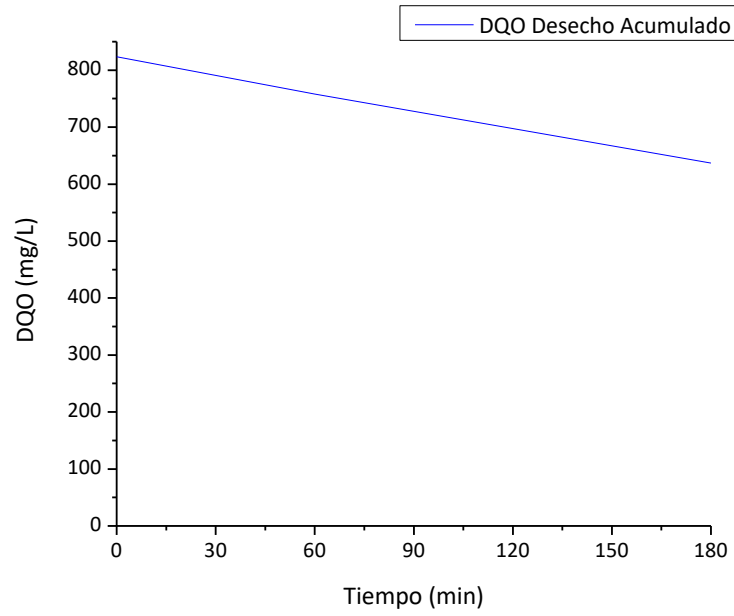
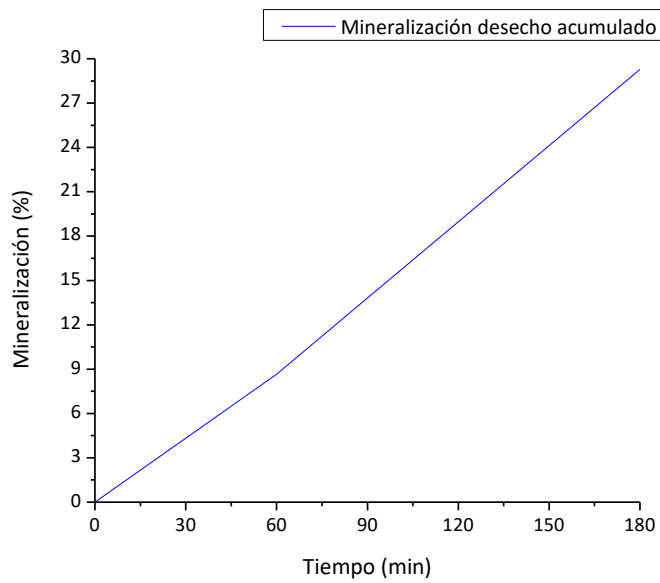
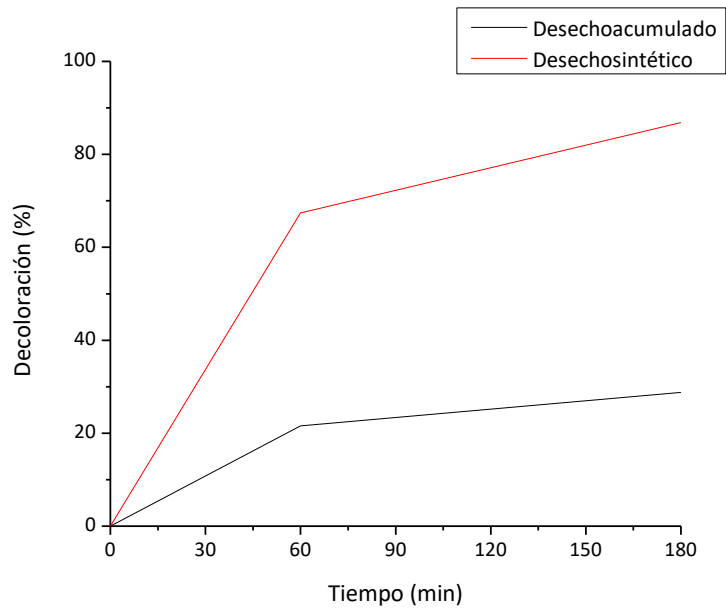


Gráfico 19. Porcentaje de mineralización para el desecho acumulado



Comparando estos resultados con los obtenidos en el tratamiento del desecho sintético como se muestra en la Tabla 13 y el gráfico 20 se nota una diferencia significativa en cuanto a los porcentajes de decoloración entre el desecho sintético y el desecho acumulado en el laboratorio.

Gráfico 20. Decoloración del desecho acumulado y del desecho sintético

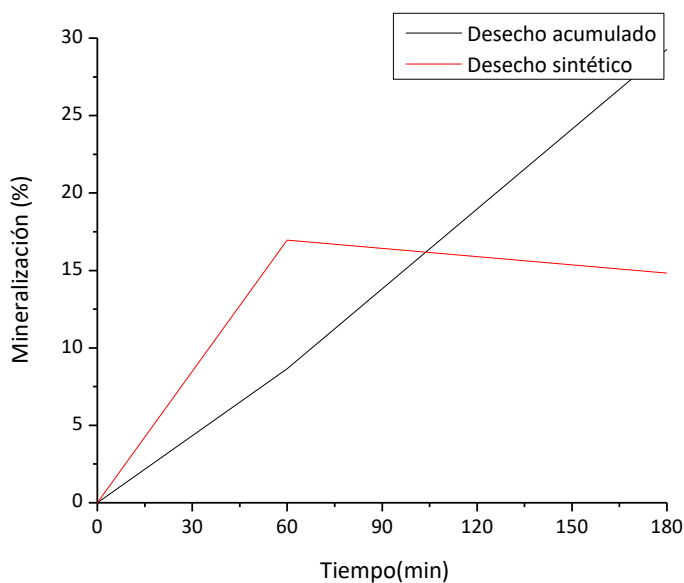


En cuanto a la mineralización, como se observa en el gráfico 21, al tratar el desecho acumulado se logra casi el doble de la mineralización alcanzada en el tratamiento del desecho sintético.

Tabla 13. Porcentajes de Mineralización y Decoloración

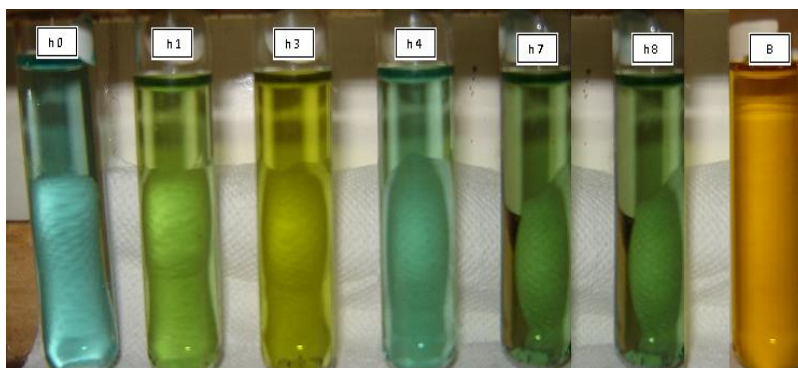
Desecho	Decoloración (%)	Mineralización (%)
Sintético	86,85	14,83
Acumulado en el laboratorio	28,56	29,28

Gráfico 21. Mineralización del desecho acumulado y desecho sintético



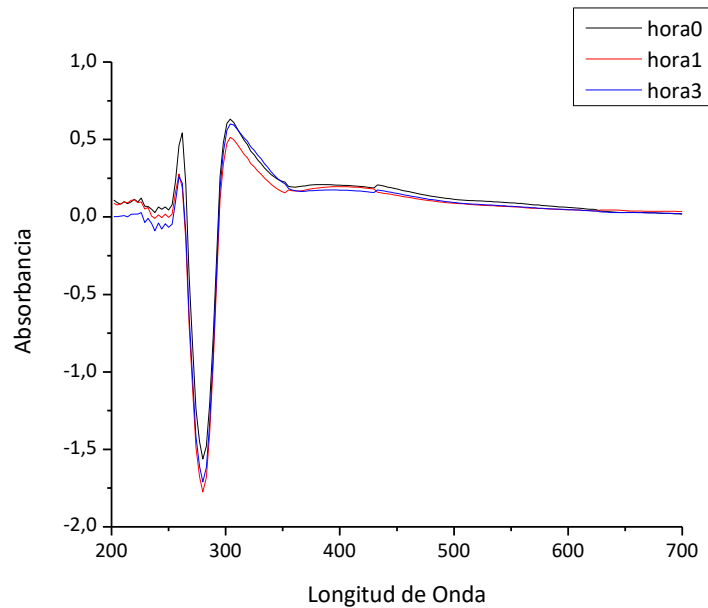
Cabe resaltar que el parámetro de DQO para el desecho acumulado en el laboratorio como se muestra en la tabla 7, tiene un valor de 823,4 mg/L de O₂ mucho mayor que 242,5 mg/L de O₂, valor que presenta el desecho sintético; debido a que el desecho acumulado está compuesto por pruebas de dureza realizadas a algunas muestras utilizadas para el análisis en tesis que posiblemente contienen lixiviados, desechos líquidos industriales, aguas residuales, entre otros; lo que implica un aumento considerable en la carga orgánica de este desecho, como se puede ver en la foto 16, en donde se observa para las pruebas de DQO una coloración verde intenso que indica alto contenido de materia orgánica en la muestra.

Foto 16. Prueba de DQO para el desecho acumulado.



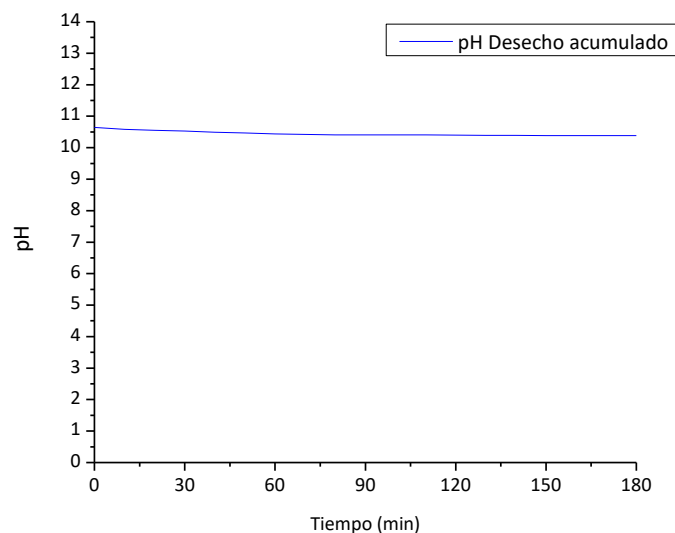
Igualmente se realizaron lecturas de UV al desecho acumulado durante tratamiento fotocatalítico las cuales están representadas en el gráfico 22. Donde se observa un cambio en la estructura del compuesto inicial, notándose la degradación de este.

Gráfico 22. Lectura en UV del NET en el desecho acumulado



Respecto al parámetro de pH durante el tratamiento fotocatalítico del desecho acumulado como se muestra en el gráfico 23, este presentó el mismo comportamiento que se evidenció en los demás tratamientos para el desecho sintético, esto debido a la solución buffer presente en el desecho.

Gráfico 23. Variación de pH durante el tratamiento del desecho acumulado.

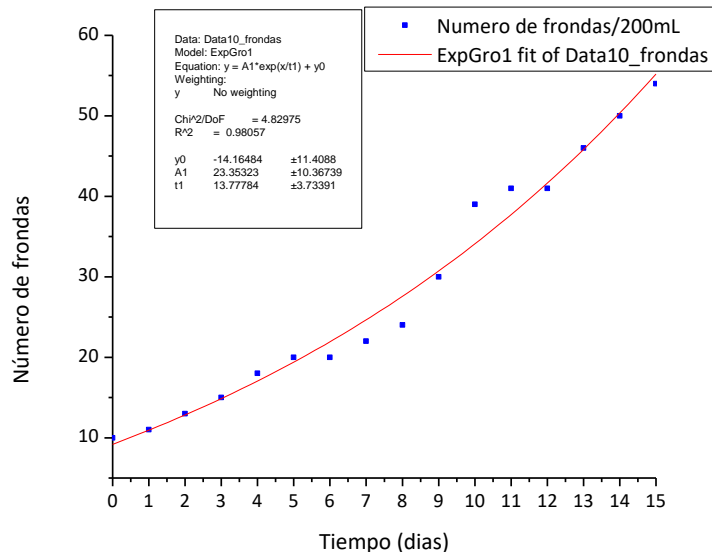


7.2 FASE II: FITORREMEDIACIÓN

Después de aplicado el proceso fotocatalítico al desecho sintético según lo explicado en la sección 6.2.5 (Aplicación del tratamiento fotocatalítico a los desechos), se continuó con la fase de fitorremediación la cual consiste en el tratamiento secundario del desecho por medio de las plantas acuáticas lemna o lenteja de agua.

Las plantas se sembraron de acuerdo a lo planteado en el capítulo 6, en la solución de hutner y en el desecho sintético simultáneamente para comparar su crecimiento diario por medio del conteo de frondas. Las plantas sembradas en la solución de hutner presentaron un crecimiento exponencial según el gráfico 24 demostrando que se encontraban en condiciones ambientales tolerables de temperatura y luminosidad, mientras que las plantas en el desecho comenzaron a secarse a las 24 horas, tomando una coloración amarilla tal como se puede observar en la foto 17, por lo que se observa en el gráfico 25 un número de frondas constante.

Gráfico 24. Crecimiento de lemna en los reactores testigo.



Comparando los resultados obtenidos sobre crecimiento de lemna en esta investigación respecto a otras investigaciones, se encuentra que en el presente estudio este crecimiento es menor, a pesar de estar en una solución de Hutner bajo las mismas condiciones de preparación de los otros estudios, debido posiblemente a otros factores como por ejemplo las condiciones ambientales de la ciudad y la época del año en la cual se realizó la investigación en donde se registraron temperaturas menores o iguales a 20°C, encontrándose en los límites

mínimos para el crecimiento de las lemnas los cuales dependen de la procedencia de las especies, con un mínimo alto en regiones cálidas y mínimos bajos en regiones frías (Caicedo, 2000), en este caso la lemna utilizada proviene de un lugar cálido.

Gráfico 25. Crecimiento de lemnas en el desecho.

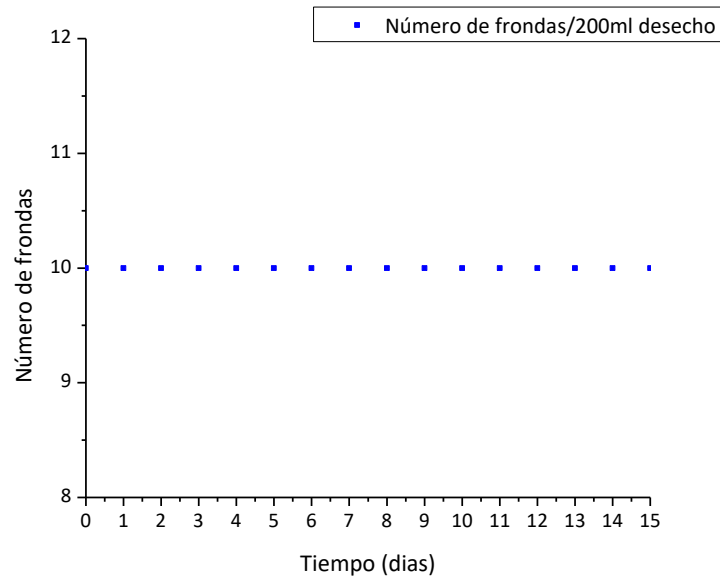


Foto 17. Cultivo de lemnas en el desecho a las 24 horas



El seguimiento en el desecho se realizó por 5 días, en espera de que las plantas en el desecho reanudaran su ciclo lo cual no ocurrió; sin embargo, el conteo de las frondas en los reactores testigo se continuó durante 10 días más. (Foto 18)

Foto 18. Seguimiento de las lemnas en los reactores testigo y con el desecho



⇒ Reactores con el Desecho

⇒ Reactores solución de Hutner

Además se realizaron análisis de nitritos, nitratos, nitrógeno amoniacal, nitrógeno total, DQO, y concentración por colorimetría para determinar la variación de estos parámetros durante el proceso. Los resultados se reportan en la tabla 14, en la cual se hace una síntesis de los resultados de estos parámetros a lo largo del acople fotocatalítico y biológico para el desecho sintético.

Tabla 14. Resultados obtenidos durante el acople fotocatalítico y biológico en el desecho sintético

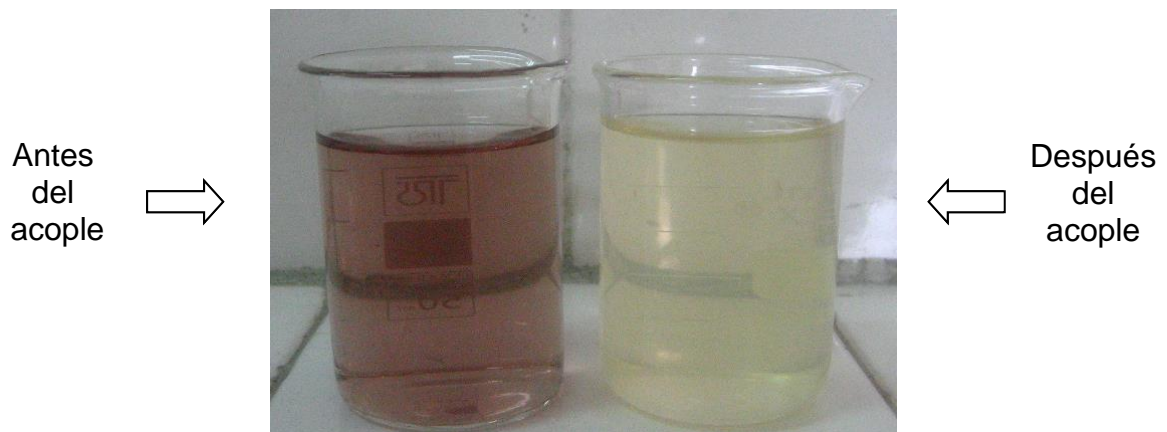
Características	Antes del tratamiento fotocatalítico	Después del tratamiento fotocatalítico	Después del tratamiento Biológico
Concentración NET (ppm)	1419,35	96,77	16,13
DQO mg/L de O ₂	242,5	205,9	591,5
Nitritos (mg/L NO ₂ ⁻ N)	0,095	10,18	26,00
Nitratos (mg/L NO ₃ ⁻ N)	1,7	2,5	3,5
Nitrógeno amoniacal	0,21	0,19	0,31
Nitrógeno total(mL/100mL)	0,22	0,19	0,32
Calcio(ppm)	-	6,64	19,28
Magnesio(ppm)	-	1,38	0,69
Manganeso(ppm)	-	5,45	6,18
Hierro(ppm)	-	0,14	0,76

Fuente: Análisis realizados por la Unidad de Análisis Industriales. Universidad del Cauca

De acuerdo con los resultados reportados en la tabla 14, durante la primera fase (Fotocatálisis) del acople fotocatalítico y biológico, se logró un porcentaje de degradación del 88,2%, incrementándose un 5,4% en la segunda fase

(Fitorremediación), esto debido posiblemente a que el desecho se mantuvo expuesto a los rayos ultravioleta proporcionados por la luz solar mientras se encontraba en el tratamiento biológico lo que pudo contribuir a que se continuara con un proceso de fotólisis que incremento la degradación del indicador negro de eriocromo T. Por esta razón se puede esperar que al prolongar la exposición del desecho a la luz solar por varios días continúe su proceso de degradación (ver foto 19).

Foto 19. Decoloración del desecho sintético con presencia del indicador NET a lo largo del acople fotocatalítico y biológico



En lo referido al parámetro de DQO la tabla nos muestra que este disminuye de 242,5 mg/L a 205,9mg/L durante el proceso fotocatalítico y al continuar con el proceso biológico la DQO aumenta a 591,5mg/L, duplicando el valor obtenido en la primera fase, debido posiblemente a que las lentejas de agua al morir y alcanzar algo de descomposición, aportaron materia orgánica al desecho tratado; lo que se ve reflejado en el aumento de otros parámetros tales como nitritos, nitratos, nitrógeno amoniacal, nitrógeno total, además del contenido de sales metálicas lo que hace de este un sistema biológico no apto.

Aunque al realizar todo el proceso hubo incremento en algunos parámetros, cabe resaltar que durante el proceso de fotocatalisis se logro reducir el nitrógeno total y nitrógeno amoniacal por medio de su reducción, lo cual se evidencia en el aumento de la concentración de nitritos y nitratos presentes en el desecho debido a que en el proceso fotocatalítico mientras la materia orgánica se oxida, otras especies se reducen como es el caso del NH_4^+ , reduciendo a su vez el nitrógeno total, transformándose en nitritos y nitratos. Al romperse algunas estructuras orgánicas que poseen nitrógeno es posible también que estas fracciones presenten procesos de oxido reducción aumentando la cantidad de nitritos y nitratos en el sistema.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la tabla 14 y comparándolos con los parámetros de crecimiento establecidos en la tabla 15, se puede notar que los componentes analizados se encuentran dentro de los rangos en el cual crecen estas plantas, lo que nos indica que el desechos si contenía algunos de los nutrientes necesarios para su crecimiento, además de encontrarse en condiciones de pH adecuadas.

Tabla 15. Rango de concentración de nutrientes en aguas donde crecen las lemna y concentración óptima de nutrientes. (pH en unidades, conductividad en $\mu\text{S}/\text{cm}$, lo demás en mg/L)

Parámetro	Concentración donde se han encontrado crecimiento de lemna	Concentración Óptima para su Crecimiento
pH	3,5-10,4	5-7
Conductividad	10-10900	-
Ca	0,1-365	20-400
Mg	0,1-230	5-97
Na	1,3->1000	0,002-1380
K	0,5-100	20-780
N	0,003-43	-
P	0,000-56	-
HCO₃⁻	8-500	-
Cl	0,1-4650	0,35-35
S	0,03-350	-
Fe	-	0,5-6
Zn	-	1-35
B	-	1-10
Mo	-	0,001-30
Cu	-	0,05
Mn	-	0,05-3,3

Fuente: Landolt (1986) y Eyster (1966)

Uno de los parámetros que se creía fuera causante de la mortalidad de la lenteja de agua es la DQO del desecho, sin embargo, según experimentos realizados con lemna para tratamiento de aguas residuales domésticas y concentraciones de 100,300 y 600 mg/L de demanda química de oxígeno (DQO), se encontró que el crecimiento no depende significativamente de la concentración de DQO (Orón *et al.* 1986). Igualmente se encontró que concentraciones de 23-760 mg de DQO/L no afectaban el crecimiento (Korner *et al.*, 1997), mientras que se encontró que concentraciones mayores si inhibían el crecimiento (Mandi, 1994). Por esta razón se puede afirmar que este parámetro no fue el causante de la muerte de las plantas ya que el desecho utilizado en esta fase presentó una DQO de 205,9

mg/L, mientras que si se hubiera utilizado el desecho acumulado en el laboratorio con una DQO mayor a 800mg/L este parámetro pudo haberse catalogado como el responsable.

Debido a que las plantas no murieron por exceso de nutrientes, se decidió realizar una prueba de cloruros al desecho sintético previamente tratado por fotocátalisis, para determinar si este compuesto se encontraba dentro del rango asimilable por las plantas, arrojando como resultado un valor de 3100mg/L de Cl⁻, cercano a 3500mg/L, concentración que es letal para la lenteja de agua. (Eyster, 1966); por lo cual se le atribuye a este la muerte de las plantas en el desecho, además de que pudieron haber muerto por falta de nutrientes ya que en el desecho, las cantidades de calcio, amonio hierro, magnesio están en cantidades menores a las requeridas por las lemnas, y el desecho carece de boro, cobre cobalto y otros compuestos que requieren las plantas para su adecuado desarrollo.

Otra posible causa para la situación presentada para las lemnas puede ser que en el desecho se encuentran compuestos que no son asimilables por ellas, además también cabe la posibilidad de que se sigan generando especies tóxicas, como lo describen algunos estudios donde se muestra que diferentes intermediarios originados en la degradación del EDTA por fotocátalisis, son más tóxicos que el EDTA original como es el caso de aminas, ácidos carboxílicos y aldehídos (Mansilla, 2006).

Las razones expuestas anteriormente no se investigaron mas a fondo debido a que no son objeto del presente trabajo, pero si se recomienda realizar un estudio toxicológico más profundo en donde se logre determinar otras causas de la mortandad de las plantas, además de un estudio minucioso para determinar el biotratamiento adecuado.

8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Mediante la estandarización del proceso fotocatalítico se determinó que las condiciones óptimas para el tratamiento del desecho líquido con presencia del indicador complejométrico Negro de eriocromo T son: 0,3 g/L de catalizador Dióxido de Titanio (TiO_2), 80 ppm de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y un tiempo de exposición de luz UV de tres horas debido a que en estas condiciones se obtuvieron los porcentajes de degradación y mineralización más altos.
- Al aplicar las condiciones optimizadas al desecho con presencia de negro de eriocromo T, se logró cuantificar la degradación y la mineralización de este, según lo reportado en la tabla 13, valores que ratifican que el proceso de fotocatalisis heterogénea es adecuado para el tratamiento de este tipo de desechos líquidos. Cabe resaltar que a estas condiciones el tratamiento, es viable económicamente, ya que las cantidades de catalizador y agente oxidante utilizadas son bajas (con 0,3 g de TiO_2 se pueden tratar 1L de desecho en combinación con una cantidad máxima de 80 ppm de peróxido de hidrógeno). Además, dada la importancia de desactivar este tipo de residuos potencialmente nocivos, la inversión en el tratamiento, resulta mínima.
- En el proceso de fitorremediación no se obtuvieron los resultados esperados debido a que el desecho contiene sustancias no asimilables por las plantas utilizadas para este tratamiento, además del alto contenido de cloruros presente que inhibió el desarrollo de la lemna o lenteja de agua, ocasionando un incremento en el contenido de sales metálicas en el desecho y no su disminución, como se esperaba; por lo cual se recomienda realizar un estudio mas detallado que permita la elección adecuada de otro tipo de tratamiento biológico que resista las condiciones en que se encuentra este tipo de desecho, o evaluar si el tratamiento fotocatalítico es suficiente.
- Durante el proceso fotocatalítico del indicador negro de eriocromo T, se generaron nuevas especies por las evidencias de la degradación del mismo, lastimosamente mediante la presente investigación no fue posible identificarlas debido a que no se cuenta con las herramientas y equipos necesarios para esto. Se recomienda realizar pruebas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) o un análisis de espectroscopía de infrarrojo (IR), para determinar que tipo de sustancias son y así establecer si son o no tóxicas, y si es factible acoplarlo a un sistema biológico que resista estas condiciones.

- La fotocatalisis heterogénea, puede ser el sistema a implementar en los laboratorios de análisis químico, 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 y mineralización de los contaminantes, como se determinó en esta investigación con el indicador negro de eriocromo T.
- 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.
- En cuanto al desecho con presencia del indicador murexida no fue posible estandarizar el proceso de fotocatalisis mediante la metodología planteada, se recomienda realizar una investigación mas detallada para determinar el proceso mas adecuado para su tratamiento, ya que para efectos de esta investigación no fue posible realizar el seguimiento de color además de que no se contó con recursos materiales ni económicos para realizar seguimiento por otros métodos.
- Se recomienda aplicar el tratamiento fotocatalítico a los desechos con negro de eriocromo T una vez sean generados (máximo 1 semana) y no esperar meses o años para realizarlo, ya que según este trabajo se muestra que su acumulación disminuye los porcentajes de decoloración y mineralización que proporciona el tratamiento fotocatalítico.

9. BIBLIOGRAFÍA

- AGUDELO, Jaime Andrés y CASTRO, Alejandro. Estudio de la cinética de remoción de cobre en aguas residuales por medio de plantas acuáticas (Lemna) modeladas según un reactor Batch. Tesis (Ingeniero Químico).-- Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería. (2003). 81 Páginas.

- AL-MOMANI Fares; ESPLUGAS Santiago. Combination of photo-oxidation processes with biological treatment. Doctoral Thesis. Universitat De Barcelona Facultat De Química Departament D' Enginyeria Química I Metal·Lúrgia. Barcelona. (2003)

- ANALISTA.COM, Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – MUREXIDA. En www.analista.com.br Visitada en abril del 2008.

- ARRIBAS, Jimeno. Manual de Prácticas de Química Analítica General. Universidad de Oviedo. Gráficas Summa, Oviedo, (1977), página 170

- AYRES, Gilbert. Análisis químico cuantitativo. Editorial Harla. México (1970) Página 323.

- CAICEDO BEJARANO, Julia Rosa. Lenteja de agua para el tratamiento de aguas residuales (Factores ambientales y fisicoquímicos que afectan su crecimiento). Tratamiento y post-tratamiento de aguas residuales. Centro de investigaciones para el desarrollo CIPADE. Editorial Fundación Universitaria de Boyacá, (2002). Páginas 177-222.

- CAICEDO BEJARANO, Julia Rosa. Lenteja de agua para el tratamiento de aguas residuales (Factores ambientales y fisicoquímicos que afectan su crecimiento). Memorias IV seminario Internacional sobre tratamiento de aguas residuales y biosólidos. Boyacá (Octubre 12-13 de 2000). Páginas 87-99.

- CAICEDO BEJARANO, Julia Rosa. Plantas acuáticas de la familia de Lemnaceae para el postratamiento de efluentes anaeróbicos-efecto del

NH₄⁺-N en la producción de biomasa. Memorias IV seminario taller Latinoamericano de tratamiento anaerobio de aguas residuales. Bucaramanga, Colombia. 1996.

- CÁMARA RICA, Carmen. Fitorremediación. Revista digital. (Mayo 2002). Nº 32. En: www.cienciadigital.net/mayo2002/fito4.htm . Visitada en Enero, 2006.
- CANOVAS, A. Tratado de Agricultura Ecológica. Ed. Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería. Almería, (1993). 190 pp.
- CASAS, Josep. Tecnologías de eliminación y de recuperación de metales pesados en residuos. Revista Minería y Geología. Volumen 15 No 2. España,(1998).
- CASTAÑEDA AMAYA, Saúl. Biorremediación de trazas de aceites cortos de perforación. Memos de Investigación Número 357. Santa fe de Bogotá, (Mayo, 1997). Páginas 1-10.
- CASTRO Brenda, HUETIO Viviana. Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de desechos líquidos con presencia de fenolftaleína generados en los laboratorios de análisis químico de la Universidad del Cauca. Popayán, 2006.
- CATALINA, F. GONZÁLES, F. CORRALES, T. MARQUINA, D; ABRUSI, C Ensayos de biodegradación microbológica de materiales plásticos. Aplicación en filmes para acolchado agrícola. Revista plásticos modernos. Volumen 87 Numero 575, (2004).Páginas 427-435.
- CEPIS. Proyecto manejo integrado y sostenible de las aguas subterráneas en América latina En: <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsaidis/caliagua/mexicon/R-0147.pdf>, visitada en Junio, 2004
- CEPIS Aporte de diferentes mecanismos de remoción de sustancias orgánicas en aguas residuales industriales, (2000). En: <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsaidis/aresidua/i-168.pdf>, visitada en Junio, 2004.

- COMEI. División de medio ambiente. Barcelona España. Calidad de suelo Fitorremediación, (2005). En: <http://www.gestion-ambiental.com/print.php?sid=31>.
- CRITES, Ron; TCHOBANOGLIOUS, George Lenteja de agua. Sistemas de manejo de aguas residuales para núcleos pequeños y descentralizados. Tomo 2. Editorial McGraw-Hill, (2001) Páginas 623-627
- DENNET, K.E; AMIRTHARAJAH, A; MORAN, T.F; Gould, J.P Coagulation its effect on organic matter. Journal Water.WKS.Ass. Volumen 88, Número 4, (1996). Páginas 129-142.
- DREWES, Alejandro Fitorremediación. Boletín N° 16 Septiembre, (2003) En: [http:// www.aaa.org/boletines.php](http://www.aaa.org/boletines.php). Visitada en Enero, 2006.
- DOMÉNECH, Xavier; JARMIN, Wilson; LITTER, Martha. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: www.solarwater.es. Visitada en Noviembre, 2004.
- EDWARDS, M Predicting DOC renoval during enhanced coagulation. Journal Water .WKS. Ass. Volumen 85, Número 5, (1997). Páginas 78-89.
- EDWARDS. Pasterwater-Fed Aquaculture systems. Satatus and prospects. Asian. Institute of technology Bangkok, Thailand. (1996)
- EYSTER C. Optimization of tje physiological activity (growth rate) ot hte giant duckweed, *Spirodela polyrrhiza*. Final report. Monsanto Res. Corp, Dayton Lab, Dayton, Ohio, (1996).. Página 200.
- FONNEGRA Tello, Jairo. Evaluación de estanques con Lemna Spirodella Polyrrhiza para el tratamiento de aguas residuales domesticas y el postratamiento del efluente de reactores U.A.S.B. Tesis (Ingeniero Sanitario).-- Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería (1998). .98 Páginas.
- GLAS Cevallos, CLARA Catalina. Evaluación de factores físicos, químicos y biológicos en el desempeño de reactores Duckweed, con y sin

pretratamiento anaerobio en el tratamiento de aguas residuales domesticas. Tesis (Maestría en Ingeniería Sanitaria y Ambiental).-- Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería (2000)...102 Páginas.

- GARCÉS Giraldo; Luis Fernando; MEJÍA FRANCO; Edwin Alejandro; SANTAMARÍA ARANGO, Jorge Julián. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista Lasallista de investigación. Volumen 1. (2003). Paginas 83-90.
- GARCÉS GIRALDO, Luís Fernando. Fotocatálisis con TiO_2 de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Tesis Universidad de Antioquia. Facultad de ingeniería. Medellín, (Agosto. 2003) Numero de paginas 220.
- GROSSO, J.L; DÍAZ, M.P; LEÓN, D. Biodegradación de los fenoles en aguas residuales de la industria petrolera. Revista ciencia, tecnología y Futuro Volumen 1 numero 1, (1995).Paginas 5-15.
- GOGATE Parag R y PANDIT Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, Res. 8,. (2004). Páginas 501-555.
- GONCALVES, M; Oliveira, CAMPOS, A; Pinto; QUEIROZ, M Chemosphere 39(5), (1999). Paginas 781-786.
- HACHEM C, BOCQUILLON F, ZAHRAA O, BOUCHY M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. Dyes Pigments 49:117e25. (2001)
- HINCAPIÉ, Margarita. MARÍN, Juan. La Fotocatálisis en el tratamiento de aguas contaminadas. Revista de Ingenierías. Universidad de Medellín. (2003).
- HINCAPIÉ, Gina M; GRANDA, Carlos F; MARÍN, Juan M; RÍOS, Luís A y RESTREPO, Gloria 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; (2004). Páginas 10-11

- INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS. Normas Colombianas para la presentación de trabajos de investigación. (2007)
- ITT Instituto tecnológico de Tijuana Económico método para separar metales pesados del agua, (1998) En: <http://www.icp.csic.es/cyted/B1.html>; Visitada en Octubre, 2004.
- JOHNSON, A. Assessment of internal contamination problems associated with bioregenerative air/water purification systems. SAE Technical Paper Series. N° 901379. (July, 1990) 19-12.
- JOHNSON, A. Assessment of internal contamination problems associated with bioregenerative air/ water purification systems. SAE Technical Paper Series. No. 901379. (July 9-12, 6, 1990).
- KEMMER, Frank Manual del agua Tomo 1. Editorial Mc Graw Hill. Mexico, (1989) Pagina 13-2.
- KORNER S., LYATUU G. B., VERMAAT J.E., The influence of *Lemna gibba* L.on the degradation of organic material in duckweed-covered domestic wastewater. Submitted for publication to Water Reseach. (1997).
- LENG, R. A; STAMBOLIE J.H y BELL, R Duckweed -a Potential High-Protein Feed Resource for Domestic Animals and Fish. Livestock Research for Rural Development Volume 7 Number 1, (1995).En: <http://www.mobot.org/jwccross/duckweed/duckweed.htm>. Visitada en Enero, 2006.
- LITCHFIELD,Carol La biorremediación: tecnología innovadora para el tratamiento de la contaminación. Revista noticias de seguridad. (Febrero,1996). Paginas 4-10.

- LÓPEZ GALÁN, Jorge Enrique Guía practica para tratamiento de desechos de los análisis de DQO. Universidad del Valle. Santiago de Cali, (2004). Páginas 1-3.
- MALDONADO, MALATO, OLLER, GERNJAK, BLANCO, ALARCÓN, Plataforma Solar De Almeria- CIEMAT. Tratamiento de aguas residuales, Proyecto CADOX: Tecnología para el tratamiento de efluentes industriales; procesos de oxidación avanzada mediante radiación solar y biológicos. Ingeniería Química, www.alcion.es. 2004.
- MANDI L. Marrakesh wastewater purification experiment using vascular aquatic plants *Eichornia crassipes* and *Lemna gibba*. Wat. Sci. Tech., 29(4), (1994). Páginas 283-287
- MANSILLA H.D. BRAVO C. FERREYRA R. Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181 (2006) 188–194. Página 194.
- MERA Adriana. Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de desechos químicos con presencia de indicadores acido-base. Universidad del Valle Cali, 2007
- MERCK, 2005.
<http://chemdat.merck.de/documents/sds/emd/esp/es/1031/103170.pdf>.
Página visitada en enero de 2006.
- MERCK, 2005. <http://www.segulab.com/murexida.htm>. Página visitada en enero de 2006.
- MOLANO RENDON, Fredy Sucesionalidad de la fauna de macroinvertebrados de la planta de tratamiento de aguas residuales en sistemas UASB lagunas Dukweed en serie . Tesis (Biologo con mención en Entomología).-- Universidad del Valle. Facultad de Ciencias, (2000)... 33 Páginas.

- MURILLO TOVAR, Edward Augusto Estimación de la velocidad de nitrificación en un sistema de Lagunas Duckweed ubicado en Ginebra Valle. Tesis (Ingeniero Químico).-- Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería, (2002). 115 Páginas.
- PANREAC. Ficha de Datos de Seguridad - Murexida al 1% en Sodio Cloruro RV. En www.panreac.com Visitada en abril del 2008
- PANREAC QUÍMICA, S.A. Determinación de nitrógeno por el método Kjeldahl. En: <http://www.interempresas.net/Quimica/FeriaVirtual/ResenyaProducto.asp?R=21266>. Visitada en junio de 2008.
- PÉREZ CÉSPEDES, Alba Lucia Eficiencia de remoción de la materia orgánica en un sistema de lagunas con lenteja de agua y su influencia en el crecimiento de la planta. Tesis (Químico).-- Universidad del Valle. Facultad de Ciencias, (2000). 91 Páginas.
- PÉREZ, Margarita y SEPÚLVEDA, Juan Miguel Fotocatálisis en el tratamiento de aguas contaminadas. Volumen 1, Revista de Ingenierías. Universidad de Medellín, (2002). Páginas 82-91.
- PESCOD, M Wastewater treatment and use in the agriculture food and agriculture organization of the United nations. New Castle-upon-type UK (1991). Páginas 39-40.
- PETRUCCI, Ralph. Química general. Editorial Prentice Hall. España, (1999) Página 531.
- PORRAS HERNÁNDEZ, Paula Andrea y AVALOS ARENAS, Yasmín Liliana 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; (2000). Páginas 32-33
- PREVOT AB, BAIOCCHI C, BRUSSINO MC, PRAMAURO E, SAVARINO P, AUGUGLIARO V Photocatalytic degradation of acid blue 80 in aqueous solutions containing TiO₂ suspension. Environ Sci Technol 35:971e6. (2001)

- PULGARIN, Cesar. SANABRIA, Janeth. Desarrollo de Sistemas Acoplados Solar – Biológicos Para la Eliminación de Contaminantes Orgánicos (Pesticidas) Presentes en Aguas Residuales de Zonas Rurales del Valle Del Cauca. Univalle
- QUINTERO JARAMILLO, Angie Susann Evaluación de la remoción de nutrientes del agua residual domestica en un sistema de lagunas duckweed con y sin pretratamiento UASB. Tesis (Ingeniero Sanitario). -- Universidad Del Valle. Facultad de Ingenierías. (2000). 118 Páginas.
- REDDY, K Oxygen transport through aquatic acrophytes: the role in the wateswater treatment. Journal of environmental quality. Volumen 19-N°2 (1990). Páginas 261-267.
- RHOADS K, Davis A; Methal Recovery and Catalyst Reuse From the Photocatalytic Oxidation of Copper-Ethylenediaminetetraacetic Acid. Journal of Environmental Engineering, (2004)
- SÁNCHEZ GÓMEZ, Jorge. Los residuos peligrosos. Preocupante contaminación. Revista Desarrollo y Cooperación número 2, (1997)... Páginas 11-14.
- SAAVEDRA ARANGO, Luis Felipe Balance de nitrógeno en un sistema de lagunas Duckwee con y sin pretratamiento anaeróbico UASB. Tesis (Químico).-- Universidad del Valle. Facultad de Ciencias, (2000). 94 Páginas.
- SARRIA V, KENFAC S , GUILLOD O, PULGARIN C . An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants Journal of Photochemistry and Photobiology (March 2003) Chemistry 159 (2003) 89–99
- SARRIA V, PARRA S, INVERNIZZI M, PÉRINGER P And PULGARIN C. Photochemical–biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone. Institute of Environmental Engineering, Laboratory for Environmental Biotechnology, Swiss Federal Institute of Technology (EPFL), CH-1015 Lausanne,

Switzerland. Water Science and Technology Vol 44 No 5,(2001). Páginas 93–101

- SARRIA V, KENFACK S, GUILLOD O, PULGARIN C. An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 159 89–99. Laboratory for Environmental Biotechnology, Institute of Environmental Science and Technology, (2003)

- SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (EPFL), CH-1015 Lausanne, Switzerland. DLK Technologies SA, Jambé-Ducommun 6a, CH-2400 Le Locle, Switzerland. Received 13 February 2003; received in revised form 13 February 2003; accepted 3, (March 2003).

- SAWYER, Clair. Química para ingeniería ambiental. Editorial McGraw-Hill. Colombia, (2001) Página 528.

- SEMARNAP (2000) Programa para la minimización y manejo integral de residuos industriales peligrosos. México 1996-2000. En: www.ine.gob.mx/olgmrrar/ri/sld001.htm. Visitada en Noviembre, 2004

- SKOOG, Douglas. WEST, Donald. Fundamentos de Química Analítica. Segunda edición, editorial Reverté S.A. Barcelona España. (1992). Páginas 339-341, 688, 692, 698, 699.

- SKOOG, Douglas. LEARY, James Análisis instrumental. Cuarta edición, editorial McGraw- Hill. España, (1994). Páginas 186 - 187.

- SKOOG, Douglas Química Analítica. Séptima edición, editorial McGraw-Hill. México, (2001). Página 279.

- SNOEYINK, Vernon L. JENKINS, David. Química del agua. Séptima edición, editorial Limusa S.A. de C.V. Grupo Noriega Editores. México, D.F, (2000). Páginas: 231 y 232.

- STAEDTER, Helmut Tratamientos de desechos peligrosos. Memorias Seminario "Sustancias Tóxicas y Peligrosas" Medellín, (2005). En medio magnético.
- TACON,A y BARG,U Responsible aquaculture development for the next millenium. The Philippines,(12-14 October, 1999) Deposito de documentos de la FAO(Food and agriculture organization of the United Nations).En:http://www.fao.org/documents/show_cdr.asp?url_file=/docrep/003/x7156s/x7156s02.htm. Visitada en Enero,2006
- THORNAPPLEHILL Duckweed as a feed supplement for livestock, (2005)... En: <http://www.mobot.org/jwcross/duckweed/duckweed.htm>. Visitada en Enero, 2006.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. Titrimetria de complexação. En: www.ufpa.br/quimicanalitica/triticomplexacao.htm. Visitada en julio de 2008
- VALDERRAMA, Luz Tereza Revista Innovación y Ciencia Volumen 6-Nº 2. (1997). Páginas 47-53.
- VAUTIER, M, GUILLARD C, HERRMANN, JM Photocatalytic degradation of dyes and pigments. Canada, (2002). Páginas 790-796.
- VERGARA,Hugo(1997). Biología y definiciones. En:www.monografias.com/trabajos11/bioltres/bioltres.shtml. Visitada en Enero, 2006.
- VILLADA Yenifer, OLARTE Andres. Fotocatalisis Y Tratamiento Biologico Acoplados para la Degradacion de Plagicidas de Aguas Residuales Del Café. REDCOLSI. Manizales, (septiembre de 2005)
- VINODGOPAL K, KAMAT PV. Photochemistry of textile azo dyes.Spectral characterization of excited state reduced and oxidizedforms of acid orange 7. J Photochem Photobiol A: Chem1994;83:141e6

- W.H. Glaze, Environ. Sci. Technol.,21,224-230 (1987)

- W.H. Glaze, J.W Kang y D.H. Chapin, Ozone Sci. & Technol.,9,335-352 (1987)

- ZAGUA, terza (2003). Fotocatalisis y tecnologias avanzadas de oxidación. En: www.sachtleben.de. Visitada Noviembre 2004.

- ZIRSCHKY,John;REED,Sherwood The use of duckweed for waster treatment. Journal Water Pollution Control Federation. July Volumen 60- N° 7. (1988). Páginas 1253-1258.

Anexo A. Demanda Química de Oxígeno

Método: Reflujo Cerrado, Método Colorimétrico

Rango: 0 -1500 mg O₂/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 refluídas en solución ácida fuerte con un exceso de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇). 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 HgSO₄.

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 ampolletas 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 K₂Cr₂O₇ en 250 mL de agua destilada, posteriormente se adicionaron 83.5 mL de H₂SO₄, y 16.65 g de HgSO₄. 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 (H₂SO₄). 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 O₂. Preparar al menos nueve estándares de solución ftalato ácido de potasio con COD en el rango de 50 a 900 mg O₂ /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 17. Preparación de patrones de ftalato ácido de Potasio, estándar primario

Tubo	[O ₂]	Volumen de solución T (mL)	Volumen de solución R (mL)	[O ₂]	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

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

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

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

$$r = 0.999955$$

$$Y = mX + b$$

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

Donde:

Y = Absorbancia

X = DQO mg/L O₂

Anexo B. Curva de Calibración de Color para el indicador Negro de Eriocromo T

Tabla 18. Barrido para la curva de color a concentraciones de 2000,1000 y 500 ppm.

Longitud de Onda	Absorbancia(nm) (2000ppm)	Absorbancia(nm) (1000ppm)	Absorbancia(nm) (500ppm)
500	0,293	0,148	0,057
510	0,296	0,149	0,063
520	0,298	0,147	0,064
530	0,301	0,152	0,072
540	0,299	0,149	0,070
550	0,29	0,150	0,060
560	0,284	0,142	0,058
570	0,276	0,139	0,061
580	0,263	0,134	0,060
590	0,248	0,128	0,062
600	0,24	0,120	0,059

Gráfico 26. Barrido colorimétrico a concentraciones de 2000, 1000 y 500 ppm de negro de eriocromo T

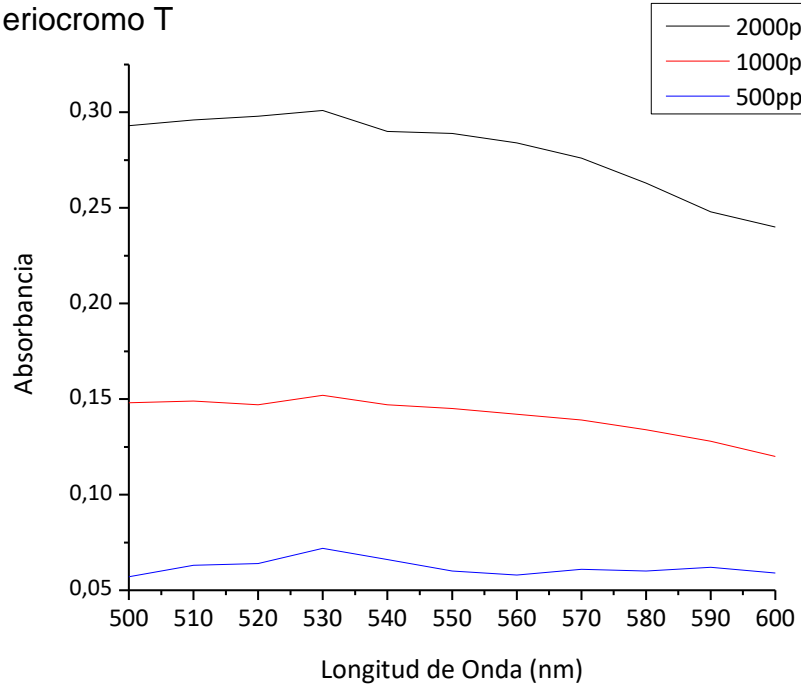
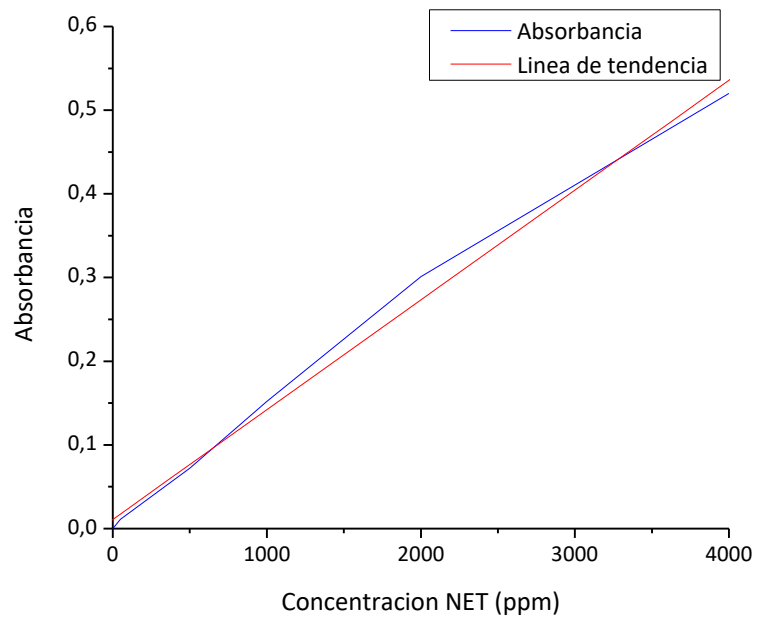


Gráfico 27. Curva de calibración de color para el indicador NET.



$$y = 0,000124x + 0,010$$
$$R^2 = 0,993$$

Anexo C.

ESTADISTICOS DESCRIPTIVOS DEL PARAMETRO COLOR

Tabla 19. Estadísticos descriptivos para cada tratamiento

Hora	Tratamiento	Media	Desviación típica.
0	1	0,2055	0,017678
	2	0,21767	0,024786
	3	0,2365	0,084146
	4	0,19433	0,02928
	5	0,291	0,139825
	6	0,262	0,09051
	7	0,1825	0,017678
	8	0,2	0,052326
	9	0,37833	0,082591
	10	0,23367	0,110419
	11	0,161	0,022068
	12	0,2035	0,010607
	13	0,24067	0,069974
	14	0,23533	0,08599
	15	0,18	0,027622
	16	0,231	0,059397
	Total	0,2302	0,07813
1	1	0,1985	0,019092
	2	0,19533	0,060871
	3	0,1055	0,027577
	4	0,07533	0,012055
	5	0,28667	0,140008
	6	0,1295	0,020506
	7	0,1115	0,000707
	8	0,0945	0,002121
	9	0,37267	0,081574
	10	0,09367	0,071515
	11	0,07667	0,016921
	12	0,0645	0,017678

	13	0,23167	0,067486
	14	0,12833	0,100231
	15	0,05867	0,019502
	16	0,075	0,015556
	Total	0,14915	0,105749
3	1	0,1835	0,019092
	2	0,14733	0,045938
	3	0,061	0,043841
	4	0,045	0,013528
	5	0,23467	0,140976
	6	0,0705	0,02192
	7	0,055	0,005657
	8	0,0555	0,013435
	9	0,334	0,060655
	10	0,06067	0,052291
	11	0,04133	0,014572
	12	0,027	0,004243
	13	0,21933	0,069716
	14	0,082	0,07494
	15	0,02367	0,004726
	16	0,0285	0,006364
	Total	0,11039	0,104334
4	1	0,186	0,021213
	2	0,12633	0,05862
	3	0,0395	0,030406
	4	0,04067	0,01914
	5	0,234	0,139989
	6	0,051	0,018385
	7	0,044	0,014142
	8	0,0525	0,000707
	9	0,31733	0,055788
	10	0,04167	0,028589
	11	0,03667	0,005686
	12	0,0265	0,00495

	13	0,21333	0,068061
	14	0,05733	0,062308
	15	0,02233	0,00611
	16	0,0225	0,006364
	Total	0,10032	0,103303
7	1	0,1815	0,02192
	2	0,06167	0,025813
	3	0,0255	0,016263
	4	0,02833	0,010693
	5	0,192	0,145165
	6	0,028	0,011314
	7	0,03	0,016971
	8	0,032	0,007071
	9	0,26267	0,043409
	10	0,02433	0,015822
	11	0,026	0,009539
	12	0,02	0,008485
	13	0,163	0,069541
	14	0,04667	0,03166
	15	0,016	0,008185
	16	0,0175	0,000707
		Total	0,07637
8	1	0,182	0,024042
	2	0,06367	0,040612
	3	0,0305	0,014849
	4	0,03033	0,012014
	5	0,195	0,141552
	6	0,024	0,002828
	7	0,0325	0,003536
	8	0,025	0,009899
	9	0,255	0,038974
	10	0,02033	0,011372
	11	0,02133	0,004041
	12	0,027	0,007071

	13	0,13067	0,063846
	14	0,04	0,039154
	15	0,011	0,002
	16	0,06	0,03677
	Total	0,07473	0,086009

Tabla 20. Estadísticos descriptivos réplica 1

Hora	N	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Típica
0	16	0,138	0,473	0,28125	0,09081
1	16	0,078	0,466	0,19063	0,103875
3	16	0,029	0,404	0,13688	0,099005
4	16	0,027	0,381	0,11775	0,09947
7	16	0,015	0,311	0,08138	0,08837
8	15	0,013	0,298	0,0726	0,07983

Tabla 21. Estadísticos descriptivos réplica 2

Hora	N	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Típica
0	16	0,16	0,341	0,19819	0,043
1	16	0,047	0,337	0,11769	0,080729
3	16	0,018	0,297	0,07694	0,081487
4	16	0,016	0,277	0,073	0,078021
7	16	0,007	0,227	0,05094	0,064403
8	15	0,009	0,222	0,05793	0,062708

Tabla 22. Estadísticos descriptivos réplica 3

Hora	N	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Típica
0	16	0,137	0,452	0,21944	0,075751
1	16	0,039	0,448	0,14056	0,113999
3	16	0,02	0,397	0,11306	0,113153
4	16	0,018	0,395	0,10438	0,114924
7	16	0,014	0,359	0,08513	0,104834
8	16	0,009	0,358	0,07838	0,102598

Anexo C.

ESTADISTICOS DESCRIPTIVOS DEL PARAMETRO DQO

Tabla 23. Estadísticos descriptivos para cada tratamiento

Hora	Tratamiento	Media	Desviación típica.
0	1	194,5562	26,73745
	2	191,6193	16,78111
	3	210,9424	46,34033
	4	182,3747	22,59218
	5	202,5395	26,23433
	6	242,4487	101,5907
	7	195,8181	49,90496
	8	181,9557	16,04063
	9	252,1092	37,1602
	10	237,828	55,52861
	11	196,6588	7,700254
	12	239,9265	33,86121
	13	194,9798	18,23275
	14	211,7817	37,75144
	15	237,8269	42,20255
	16	248,7501	0
		Total	213,4622
1	1	184,4757	33,86432
	2	191,6163	23,42128
	3	207,1618	16,03969
	4	197,4986	9,541827
	5	155,4893	15,33115
	6	176,9146	26,73439
	7	199,6006	76,63704
	8	179,4351	23,1698
	9	278,1557	68,07115
	10	215,1437	18,23558
	11	202,5397	12,43321
	12	244,967	33,86045

	13	160,5307	10,08217
	14	217,6635	24,86736
	15	197,4983	28,66603
	16	217,2433	30,29897
	Total	201,6586	39,85104
3	1	204,6429	33,86032
	2	176,4943	22,02194
	3	227,325	30,29957
	4	205,0617	24,74085
	5	159,6895	16,39757
	6	190,7776	67,72712
	7	184,4768	48,12113
	8	188,257	35,64585
	9	219,3452	42,35258
	10	237,8284	84,59278
	11	212,6239	27,7653
	12	243,708	85,54864
	13	230,2646	83,9144
	14	194,9798	70,86196
	15	202,539	30,38792
	16	231,1063	35,64585
	Total	206,2699	47,15063
4	1	223,5453	39,2095
	2	192,4595	18,23258
	3	200,8574	32,07799
	4	213,4613	28,06725
	5	172,2948	19,08647
	6	203,3803	67,72712
	7	218,5039	28,51613
	8	222,2844	44,55732
	9	215,9839	41,64684
	10	276,4775	78,62571
	11	221,8655	16,00867
	12	227,3249	37,42733
	13	254,6314	86,66896

	14	203,3803	39,6134
	15	247,0705	76,71365
	16	260,0925	30,29897
	Total	222,0695	47,82065
7	1	213,4631	24,95116
	2	181,5345	18,919
	3	204,6427	33,86658
	4	227,7442	6,345396
	5	236,9886	12,934
	6	188,257	17,82293
	7	190,7789	67,7252
	8	184,4762	16,04063
	9	254,6315	26,23456
	10	250,4298	86,00576
	11	212,6209	7,273814
	12	233,6279	7,13066
	13	257,1507	69,13618
	14	242,0286	6,343193
	15	197,498	26,47734
	16	228,5857	17,82293
	Total	221,2084	39,41804
8	1	219,7637	23,17002
	2	223,5461	33,05693
	3	197,0774	26,73226
	4	217,665	16,7838
	5	194,1387	45,11287
	6	185,7365	3,564585
	7	173,136	53,46571
	8	212,2022	44,55732
	9	228,5861	13,09771
	10	232,7852	42,64921
	11	220,1824	5,819605
	12	311,766	142,5867
	13	265,5527	75,21008
	14	189,9385	37,92183

	15	219,343	51,80016
	16	217,2433	1,782293
	Total	219,7332	48,30709

Tabla 24. Estadísticos descriptivos réplica 1

Hora	N	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Típica
0	15	168,0927	294,1198	202,540119	42,3985191
1	16	152,9695	347,0512	193,613198	45,3965947
3	15	142,8873	256,3117	187,920973	34,2415833
4	16	155,4900	334,4485	212,989867	46,4237911
7	16	147,9284	284,0377	207,633715	33,7504144
8	15	165,5722	253,7911	206,909059	25,8067815

Tabla 25. Estadísticos descriptivos réplica 2

Hora	N	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Típica
0	16	160,5311	291,5993	210,154257	37,6084159
1	16	145,4078	268,9144	201,017291	38,3969293
3	16	150,4489	331,9280	217,558351	52,8382889
4	16	180,6954	367,2156	222,914503	45,1498501
7	16	142,8873	349,5718	227,010385	51,7120878
8	13	135,3257	412,5853	232,075705	64,1999725

Tabla 26. Estadísticos descriptivos réplica 3

Hora	N	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Típica
0	16	173,1338	417,6264	231,578868	59,3209449
1	16	137,8462	276,4760	210,626859	34,4970709
3	16	142,8873	326,8869	213,147401	42,5155564
4	16	150,4489	354,6128	224,804910	46,5857339
7	16	173,1338	336,9690	227,640520	34,1763618
8	15	155,4900	352,0923	219,511771	46,8538164