

**TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO HETEROGÉNEO PARA RESIDUOS
LÍQUIDOS CON MEZCLA DE SUSTANCIAS INDICADORAS GENERADOS EN
LABORATORIOS DE LA UNIVERSIDAD DEL MAGDALENA**

MARCOS ANTONIO CARVAJALINO FERNÁNDEZ

ROSANA AGUDELO FRANCO

UNIVERSIDAD DEL MAGDALENA

FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL Y SANITARIA

SANTA MARTA, D.T.C.H

2010



**TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO HETEROGÉNEO PARA RESIDUOS
LÍQUIDOS CON MEZCLA DE SUSTANCIAS INDICADORAS GENERADOS EN
LABORATORIOS DE LA UNIVERSIDAD DEL MAGDALENA**

MARCOS ANTONIO CARVAJALINO FERNÁNDEZ

ROSANA AGUDELO FRANCO

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
INGENIERO AMBIENTAL Y SANITARIO**

Director

ADRIANA MERA BENAVIDES
Químico, M.Sc. en Ingeniería Ambiental

Asesor

VÍCTOR SARRIA MUÑOZ
Químico, Ph.D. en Ciencias Ambientales

UNIVERSIDAD DEL MAGDALENA

FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL Y SANITARIA

SANTA MARTA, D.T.C.H

2010



Nota de aceptación:

Firma del presidente del Jurado

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Santa Marta, 03 de marzo de 2010

*A mi abuela Amalia por ser mi piedra angular, mi faro y el cemento que ha
mantenido unida a nuestra familia*

A mis padres Marcos y María

A mi hermano Juan, con quien puedo compartir cualquier cosa

A Julieth quien siempre estará allí pase lo que pase

*A mi tío Manuel (Q.E.P.D), quien me enseñó sonriente lo corta que puede ser la
vida*

Marcos Antonio Carvajalino Fernández

A Dios por darme la fe y la fortaleza necesaria para seguir adelante día a día

A mis padres Ricardo y Gloria

A mi hermana Alexandra

A Alexis por ser mi apoyo incondicional

Rosana Agudelo Franco

AGRADECIMIENTOS

Ya han pasado dos años desde la primera vez que Adriana nos mencionó el término fotocatalisis, desde entonces han sido tantas las luchas, los problemas y las horas de estrés que estuvimos a punto de “tirar la toalla”, sin embargo, al llegar al final del camino nos damos cuenta lo arduo y frustrante que muchas veces puede llegar a ser el proceso de investigación y de igual forma lo mucho que estos escollos nos hacen crecer a nivel profesional y personal. En el transcurso del proyecto muchas personas nos brindaron su apoyo en todo tipo de tareas, desde cosas tan simples como vigilar el laboratorio mientras salíamos a comer algo al medio día hasta procesos tan complicados como el desarrollo de las pruebas y el análisis de resultados, a todos mil y mil gracias. Sabemos que en este reducido espacio no podremos mencionar a todas estas maravillosas personas que nos tendieron la mano, nuestras sinceras disculpas a quienes faltan.

Inicialmente quisiéramos agradecer a la **Vicerrectoría de Investigación** de la Universidad del Magdalena por el apoyo financiero y la gestión de las compras de equipos y reactivos que hicieron posible el desarrollo del proyecto, en especial a **Jorge Briceño** por soportar el constante acoso y la intensidad por parte de los autores y los proveedores con admirable estoicismo.

Al programa de **Semilleros de investigación** y específicamente a **Alejandro Rangel** por mejorar indirectamente el rigor científico del proyecto proporcionando el apoyo financiero para que Marcos Carvajalino participara en un evento internacional sobre la temática en la ciudad de Medellín.

A los Ingenieros **Álvaro Castillo** y **Daisy Torregrosa** que desde la Dirección de programa nos apoyaron en las gestiones y peticiones ante el comité de memorias de grado de la forma más diligente y amistosa.

Al doctor **Víctor Sarria**, profesor del Departamento de Química de la Universidad de los Andes, por compartir sus amplios conocimientos en los procesos de oxidación avanzada, por tener paciencia cuando no lo dejamos tranquilo en Cartagena, en Medellín, en Bogotá, en fin... gracias por siempre sacarnos de apuros.

A los coordinadores de los laboratorios de la institución: **Isaac Romero, Milena Arias, Andrés Vélez, Liliana Saboyá** y **Cesar Tamariz** por dejarse convencer que el proyecto si era útil y sacar espacios de su ocupada agenda para trabajar con nosotros en la fase de muestreo, disculpen todos los inconvenientes. De manera especial quisiéramos agradecer a Isaac y Milena por dejar que nos apoderáramos de sus laboratorios y equipos para el desarrollo de los experimentos y compartir con nosotros las extensas jornadas de trabajo.

A **Jennifer Maldonado** de la Universidad Popular del Cesar por la identificación de nuestro molesto amigo “el hongo” a pesar de que no tenía ninguna obligación con nosotros y también estaba ocupadísima con lo de su tesis.

Marcos Carvajalino quiere agradecer a las familias **García Habeych, Infante Martínez y Balaguera Vila** por su amistad y calidez, en especial a **José, El Mono y Jorge** por tantos momentos felices, las tertulias y la hermandad proporcionada.

Rosana Agudelo se complace en agradecer de manera especial a sus compañeros **Jorge David Rodríguez, Harold Cabas, y Marcos Carvajalino** por su apoyo y amistad, por los buenos y malos momentos compartidos en esta etapa tan especial de mi vida.

Queremos agradecer a todos los compañeros de la cohorte 2005-I del programa de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, en especial a **Henry, Diego, Carlos y Lila** a quienes les debemos muchos aspectos de lo que hoy somos, gracias por las fiestas, las peleas, las “frías para la sed”, las boletas, el estrés compartido, los “operativos”, etc... gracias por su sincera amistad y tantos momentos memorables.

IAS
00083
91

CONTENIDO

	pág.
LISTA DE TABLAS	11
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE ANEXOS	14
RESUMEN	15
PRESENTACIÓN	16
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
2. ANTECEDENTES	22
3. MARCO TEÓRICO	26
3.1 Procesos de Oxidación Avanzada	26
3.2 Peligros e implicaciones ambientales de los colorantes e indicadores químicos	31
3.2.1 Azul de Lactofenol	31
3.2.2 Azul de Metileno	31
3.2.3 Cristal violeta (Violeta de Genciana)	32
3.2.4 Fenolftaleína	32
3.2.5 Naranja de metilo	33
3.2.6 Negro de Eriocromo T	33
3.2.7 Safranina	34
3.2.8 Verde de Bromocresol	34
4. JUSTIFICACIÓN	36

5. OBJETIVOS	39
5.1 Objetivo General	39
5.2 Objetivos Específicos	39
6. METODOLOGÍA	40
6.1 Fase de muestreo	40
6.2 Fase de Experimentación	41
6.2.1 Montaje experimental	42
6.2.2 Experimentos exploratorios	43
6.2.3 Experimentos confirmativos	46
6.3 Análisis de datos	47
6.3.1 Paquetes y métodos estadísticos	47
6.3.2 Metodología de superficies de respuesta	48
6.3.3 Identificación de modelos matemáticos	48
6.3.4 Cinética de degradación	49
6.4 Limitaciones durante el proyecto	49
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
7.1 Fase de muestreo	51
7.2 Experimentos exploratorios	54
7.2.1 Diseño exploratorio sin réplicas	55
7.2.2 Diseño exploratorio completo	61
7.3 Experimentos confirmatorios	70
7.3.1 HPLC y COT	71
7.4 Validación de los modelos matemáticos	73
7.5 Cinética del proceso	75
7.6 Resultados adicionales: Tratamiento biológico	76

7.7 Resultados Adicionales: Avances en la línea de investigación y consolidación de un convenio de apoyo entre grupos de investigación	78
8. CONCLUSIONES	79
8.1 Evaluación de los residuos	79
8.2 Optimización del proceso	79
8.3 Modelos matemáticos	81
8.4 Cinética de la reacción	81
9. RECOMENDACIONES Y FUTUROS TRABAJOS	82
BIBLIOGRAFÍA	84
ANEXOS	90

LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1. Parámetros para la caracterización física y química inicial del residuo almacenado	41
Tabla 2. Características físicas y químicas del residuo almacenado	54
Tabla 3. Resultados obtenidos para el primer bloque de experimentos	55
Tabla 4. Tabla ANOVA para la degradación de los primeros 27 experimentos	56
Tabla 5. Condiciones óptimas para la degradación de los primeros 27 experimentos.	58
Tabla 6. Tabla ANOVA para la mineralización de los primeros 27 experimentos	58
Tabla 7. Condiciones óptimas para la mineralización de los primeros 27 experimentos.	60
Tabla 8. Condiciones óptimas para ambas respuestas con base en los primeros 27 experimentos	61
Tabla 9. Resultados obtenidos para el segundo bloque de experimentos	62
Tabla 10. Tabla ANOVA para la degradación del diseño completo	64
Tabla 11. Condiciones óptimas de la degradación para el diseño completo	65
Tabla 12. Tabla ANOVA para la mineralización del diseño completo	66
Tabla 13. Condiciones óptimas para la mineralización del diseño completo.	68
Tabla 14. Condiciones óptimas de tratamiento para el diseño completo.	69
Tabla 15. Evolución de la degradación con respecto al tiempo bajo condiciones optimizadas	70
Tabla 16. Validación de modelos matemáticos para las variables respuesta, los valores en negrita corresponden a los modelos seleccionados.	74
Tabla 17. Constantes cinéticas calculadas para el proceso fotocatalítico en estudio	76

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Residuos líquidos almacenados en el laboratorio de calidad de agua.	19
Figura 2. Principales mecanismos del proceso fotocatalítico en la superficie del catalizador (vehículo directo) y generación de iones OH (vehículo indirecto).	27
Figura 3. Esquema conceptual de acoplamiento de técnicas de fotocatalisis heterogénea (solar) y tratamiento biológico.	30
Figura 4. Estructura química del Azul de Metileno	32
Figura 5. Estructura química del cristal violeta	32
Figura 6. Estructura química de la fenolftaleína	33
Figura 7. Estructura química del metil naranja	33
Figura 8. Estructura química del Negro de Eriocromo T	34
Figura 9. Estructura química de la Safranina	34
Figura 10. Estructura química del Verde de Bromocresol	35
Figura 11. Diagrama de procesos con descripción de equipos para el montaje experimental	42
Figura 12. Atributos del diseño de experimentos seleccionado	44
Figura 13. Prueba de Demanda Química de Oxígeno	46
Figura 14. Coloración y aspecto del residuo recogido.	51
Figura 15. Producción de residuos en cada dependencia evaluada según el tipo de actividad generadora	52
Figura 16. Espectrofotometría Uv-Vis entre 200 y 800 nm con pasos de 5nm para el residuo recolectado	53
Figura 17. Montaje experimental utilizado para el desarrollo de las pruebas	54
Figura 18. Diagrama de Pareto estandarizado para la degradación de las primeras 27 corridas	56

Figura 19. Superficie de respuesta y grafico de contornos generado por el modelo ajustado para la degradación de los primeros 27 experimentos exploratorios.	57
Figura 20. Diagrama de Pareto estandarizado para la mineralización de las primeras 27 observaciones	58
Figura 21. Superficie de respuesta y grafico de contornos para el modelo ajustado de mineralización de los primeros 27 experimentos exploratorios.	59
Figura 22. Función de deseabilidad para la optimización de las dos variables respuesta con base en los primeros 27 experimentos.	61
Figura 23. Diagrama de Pareto estandarizado para la degradación del diseño completo	63
Figura 24. Gráfico de efectos principales y de interacciones.	64
Figura 25. Superficie de respuesta y grafico de contornos generado por el modelo ajustado para la degradación del diseño completo.	65
Figura 26. Grafico de efectos principales y de interacciones para la mineralización del diseño final.	67
Figura 27. Superficie de respuesta y grafico de contornos para el modelo ajustado de mineralización del diseño completo.	68
Figura 28. Función de deseabilidad conjunta de las respuestas para el diseño completo.	69
Figura 29. Espectros de absorbancia entre 200 y 800 nm para diferentes tiempos de tratamiento.	71
Figura 30. Medidores de HPLC y COT del Laboratorio de Estudios Ambientales de la Universidad de los Andes.	72
Figura 31. Curva de calibración para el medidor de COT.	73
Figura 32. Comportamiento de la concentración con respecto al tiempo de tratamiento en condiciones óptimas.	75
Figura 33. Comprobación gráfica del modelo de Langmuir – Hinshenlwood	76
Figura 34. Crecimiento de un hongo (Género: <i>Penicillium</i>) en la superficie del residuo almacenado.	77



LISTA DE ANEXOS

pág.

Anexo A. Formato de registro de efluentes entregado a cada unidad de laboratorio en la fase de muestreo	90
Anexo B. Formato de almacenamiento final y pruebas de validación de los residuos recogidos en la Universidad del Magdalena	91
Anexo C. Diseño experimental Box-Behnken de cuatro variables contra dos respuestas totalmente aleatorizado, 1 réplica por experimento, 3 puntos centrales por bloque. Diseño implementado en <i>Statgraphics Centurion XV</i>	92
Anexo D. Espectros de absorbancia y registro fotográfico de las primeras 27 corridas exploratorias.	93
Anexo E. Resultados de las pruebas de HPLC y COT realizados por el Laboratorio de Estudios Ambientales de la Universidad de los Andes sobre el residuo y el tratamiento óptimo	107

RESUMEN

El presente estudio buscó comprobar la eficiencia de la técnica de Fotocatálisis Heterogénea mediada con TiO_2 como agente catalizador y H_2O_2 como agente oxidante en presencia de luz ultravioleta artificial ($\lambda=360\text{nm}$) como método para el tratamiento de una matriz compleja de residuos líquidos procedentes de los laboratorios de análisis químico al interior de la Universidad del Magdalena, como los desechos de: tinciones biológicas (Azul de metileno, Sudan III y IV, entre otros), pruebas de calidad del agua (Negro de Eriocromo, Fenolftaleína, Ortofenantrolina, entre otros) y análisis microbiológicos (Violeta de Genciana, Safranina, Lugol), colectados entre los meses de Octubre y Diciembre del año 2009 en 3 unidades de laboratorio en la institución.

Se evaluaron los parámetros de degradación y mineralización de los compuestos orgánicos presentes en el desecho recolectado mediante barridos de espectrofotometría entre 200 y 800nm y pruebas de demanda química de oxígeno (DQO) validadas a través de pruebas de carbono orgánico total (COT) respectivamente, siguiendo un diseño de experimentos *Box-Behnken* y utilizando la metodología estadística de superficie de respuesta se encontraron condiciones óptimas de tratamiento para las variables *tiempo*, *pH*, *concentración de catalizador* y *concentración de agente oxidante* ($t=6\text{h}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{Cat}=550\text{ppm}$ y $\text{Ox}= 2\text{ml/L}$ respectivamente), logrando una degradación del 84.07% y una mineralización total del 58.02% de los compuestos presentes inicialmente en la muestra. El proceso mostró una cinética ajustada a la ecuación de Langmuir - Hinshenlwood demostrando que la velocidad de adsorción del contaminante en el catalizador es el mecanismo más importante para el tratamiento.

Se ajustó un modelo matemático por respuesta, para la degradación se incluyen efectos lineales e interacciones entre las variables *tiempo*, *pH* y *oxidante* mientras que para la mineralización solo es significativo el comportamiento del *oxidante*.

La fotocatalisis heterogénea demostró ser una técnica muy efectiva para el tratamiento de la mezcla de residuos orgánicos procedentes de los laboratorios estudiados de la Universidad del Magdalena, con un poco más de investigación se podría implementar la técnica como tecnología de tratamiento de residuos líquidos con sustancias químicas al interior de la institución.

PALABRAS CLAVE: Fotocatálisis heterogénea, aguas residuales industriales, metodología de superficie respuesta, optimización.

PRESENTACIÓN

Todas las actividades humanas generan desechos, este postulado es bien conocido por cualquier profesional en la rama de análisis y saneamiento ambiental, se conoce también que residuos de diferente naturaleza requieren diferentes tratamientos para lograr minimizar sus efectos sobre un medio receptor definido y por lo tanto día a día se diseñan nuevas metodologías en busca de mitigar los impactos de estos vertidos como respuesta adaptativa a los patrones de consumo de la población. Los residuos líquidos o aguas residuales son parte importante de los desechos que genera una población, para su correcto manejo estos suelen ser divididos en dos tipos: Aguas residuales domésticas (ARD) y aguas residuales industriales (ARI), estas últimas requieren una caracterización detallada e implican manejo mucho más complejo que las primeras debido a que su composición varía de acuerdo a parámetros como la actividad de la empresa generadora, la temporada de muestreo o el mecanismo de producción, adicionalmente estas aguas tienden a poseer contaminación por componentes mucho más nocivos, complejos y concentrados que sus congéneres domésticas, a pesar de esto, su bajo caudal usualmente oculta la problemática que revisten y hace que se les reste la importancia que merecen.

El presente trabajo busca adaptar y comprobar la eficiencia de un proceso de oxidación avanzada: la fotocatalisis heterogénea mediada con TiO_2 como catalizador y H_2O_2 como agente oxidante, a una problemática de manejo de residuos líquidos al interior de los laboratorios de análisis químico de la Universidad del Magdalena (Santa Marta, Colombia), constituyéndose en la primera iniciativa institucional y local para la apropiación de estas técnicas encaminadas al tratamiento de residuos de difícil degradación por métodos convencionales.

El proyecto nace de la identificación de una problemática existente en la institución, asumiéndola como una oportunidad para evaluar la aplicación a nivel institucional de las técnicas de oxidación avanzada en vista del auge que han mantenido las mismas a nivel internacional como tecnologías eficientes ante problemas intensos de contaminación y tratamiento en diversas matrices ambientales, adicionalmente estas tecnologías son de gran interés por su capacidad de funcionamiento con energía solar y su aparente simplicidad para ser adaptadas a diversos efluentes industriales.

La ejecución de la propuesta incluyó fases de recolección y validación de residuos, ensamble y puesta en marcha de un montaje experimental para el proceso, experimentos de optimización de las condiciones de trabajo, análisis cinéticos y ajuste de modelos matemáticos del tratamiento.

Al finalizar la experiencia se adquirió un conocimiento más completo respecto a características y producción de residuos en la institución, se realiza la optimización de las condiciones de trabajo para el residuo durante el proceso fotocatalítico obteniendo niveles óptimos para los parámetros clásicos de control, se obtienen los valores de las constantes cinéticas de la reacción y los modelos matemáticos que mejor se ajustan a las dos variables de respuesta a fin de comprender mejor la secuencia de reacciones que se presentan al interior del proceso.

A pesar que el presente proyecto no busca encontrar una solución definitiva al problema de los residuos líquidos en los laboratorios de la institución, se espera demostrar que las técnicas de oxidación avanzada, en especial la fotocatálisis, son herramientas metodológicas validas para el tratamiento de una parte importante de estos residuos y que su eficiencia puede competir con técnicas tradicionales e incluso superarlas en muchos campos, el proceso optimizado durante el estudio está encaminado únicamente al tratamiento de un grupo de residuos (residuos químicos orgánicos, con énfasis en colorantes e indicadores) de los producidos en la institución y este proyecto no debe ser tomado como un manual metodológico para tratar desechos aleatorios por medio de esta técnica, sin embargo se espera que sirva como base para futuras investigaciones que unidas a esta logren en el corto plazo resolver esta y otras problemáticas de la institución.

La presente investigación puede servir a los estudiantes, egresados, profesionales e instituciones en general interesados en la metodología para aplicar y evaluar procesos fotocatalíticos en mezclas o efluentes industriales complejos, así como referencia para futuros trabajos en el área o aplicación de las técnicas en el entorno universitario.

La iniciativa involucró la participación directa del Grupo de Investigación en Residuos Peligrosos y Sólidos Urbanos (GIRPSU) de la Universidad del Magdalena y el apoyo técnico y científico del Grupo de Investigación en Procesos de Oxidación Avanzada (PROXAR) de la Universidad de los Andes, adicionalmente la Universidad del Magdalena se vincula a la propuesta a través del programa de fortalecimiento a grupos de investigación entregando apoyo financiero.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

¿Cuál es la eficiencia de un sistema fotocatalítico heterogéneo UV/TiO₂/H₂O₂ para el tratamiento de una matriz orgánica compleja de residuos líquidos generados en los laboratorios de la Universidad del Magdalena?

En la Universidad del Magdalena existen varios laboratorios para el análisis químico y físico de sustancias, adscritos a la Facultad de Ingeniería se encuentran: el Laboratorio de Calidad del Agua, Laboratorio de Calidad de Aire y Suelos, Laboratorio de Química y física de suelos, entre otros, de igual forma la Facultad de Ciencias Básicas tiene a su cargo el Laboratorio de Química Orgánica e Inorgánica, Laboratorio de Biología y Laboratorio de Microbiología, donde se generan los residuos líquidos objetivo del presente proyecto, siendo de especial interés los que contienen sustancias colorantes o indicadores de reacciones químicas, estos son compuestos orgánicos, muchas veces de anillos aromáticos y diversos sustituyentes, normalmente con buena solubilidad y estabilidad en medio acuoso. Usualmente residuos con las características antes mencionadas deben ser tratados adecuadamente ya que incluso a bajas concentraciones llegan a ser tóxicos para el ambiente que los rodea (Guzmán, *et al.*, 2008).

Los laboratorios han presentado en el transcurso de algunos años una problemática creciente en lo que al manejo de los efluentes mencionados se refiere, la falta estudios acerca de las características de dichos residuos y más aún, la falta de conocimiento acerca de técnicas de tratamiento aplicables para estos ha llevado en el mejor de los casos al almacenamiento indefinido de los residuos orgánicos producidos dentro de las instalaciones en combinaciones que generan matrices de residuos de composición desconocida, lo cual a todas luces no es una solución ambiental al problema; más aún, existe una problemática grave en la disposición de dichos residuos debido a que el único medio de vertido existente es la descarga directa al sistema de desagüe de los laboratorios, lo cual ha generado daños a gran escala en las tuberías, y dado el sistema de disposición por emisario submarino de la ciudad, los riesgos que dichos residuos generan ante ecosistemas sensibles como el de la bahía de Santa Marta deben ser tomados en cuenta por la comunidad científica.

En los laboratorios de análisis químico se realizan diversas actividades que generan residuos líquidos, en su gran mayoría de carácter ácido o básico, y con presencia de contaminantes orgánicos no biodegradables. Estos residuos son producto de procedimientos químicos de diversa índole que se realizan en las instalaciones, entre los cuales se pueden resaltar la caracterización física y química de las aguas naturales, análisis de gases, tinciones biológicas, los análisis de materiales, etc... en las cuales generalmente están presentes indicadores de reacción acido-base, como lo son el Naranja de metilo, la fenolftaleína, la murexida, entre otros compuestos orgánicos de difícil degradación, de igual forma

se generan tintes de diversas características como el azul de metileno, el verde de Bromocresol o el cristal violeta. Estos agentes se suelen encontrar en forma de mezclas a concentraciones indeterminadas y que son en su mayoría no biodegradables y con características nocivas para la salud en particular y el medio ambiente en general; confieren además en algunos casos al medio receptor alta carga orgánica y en la mayoría de casos coloración, adicionalmente muchos de estos residuos registran peligros para la salud o el medio natural en sus respectivas hojas de seguridad (...véase numeral 3.2 ...). Estos residuos son vertidos hacia los desagües y alcantarillados, sin ningún tipo de tratamiento previo (por falta de capacitación técnica y educación ambiental de la comunidad sobre el tema), o pasando simplemente por un proceso de neutralización o cambio de fase, generando así una fuente de contaminación continua ante la cual los tratamientos tradicionales surten una mitigación mínima y en la mayoría de casos nula debido a la complejidad de sus constituyentes.

Figura 1. Residuos líquidos almacenados en el laboratorio de calidad de agua.



Fuente: Grupo de investigación GIRPSU.

Estos residuos son vertidos al sistema de alcantarillado de forma directa sin proporcionarles ningún tipo de tratamiento previo, generando así una carga contaminante de efectos desconocidos al medio receptor debido a la falta de información sobre las características y cargas de cada mezcla en forma individual. La mayoría de los componentes de estos residuos son agentes con algún nivel de peligrosidad, bien sean tóxicos, inflamables o nocivos y requieren de manejos especiales consignados en sus hojas de seguridad; parte de los residuos son envasados y almacenados por parte de los encargados de los laboratorios, pero sobreviene el inconveniente de que las empresas especializadas para la recolección e incineración de estos requieren legalmente una caracterización de los mismos para poder recibirlos y brindarles un manejo adecuado y los esfuerzos para la realización de esta caracterización en los laboratorios de la universidad ha resultado infructuosa debido a la cantidad de usuarios que estos manejan y la variedad de actividades que se llevan a cabo (GIRPSU, 2008); lo anterior permite justificar la búsqueda de metodologías de tratamiento que puedan ser implementadas de manera autónoma por parte de la Universidad, asignando recursos a la investigación de la factibilidad de algunas de ellas ante las necesidades propias de la institución, de manera que se consiga finalmente

reducir el volumen de residuos químicos almacenados y mantener una alternativa fija en la institución para el tratamiento de los residuos líquidos, a fin de evitar la acumulación futura de estos y minimizar el impacto institucional causado sobre el medio ambiente circundante.

Se hace necesario para un manejo ambiental sostenible de los laboratorios de análisis químico, la realización de estudios futuros encaminados a la caracterización de los residuos líquidos que en estos se generan, debido a que por las actividades allí realizadas y la falta de un procedimiento estandarizado para el rotulado de los mismos estos contienen una gran variedad de contaminantes químicos de interés ambiental, como lo son: metales pesados, compuestos orgánicos volátiles (COV's), compuestos nitrogenados, fosfatos y variedad de contaminantes orgánicos de diverso peso molecular. Con la realización de dichos estudios y en busca de generar solución a las problemáticas mencionadas, es preciso analizar las opciones de tratamiento que mejor se adecúen a las condiciones de los laboratorios y a sus capacidades técnicas para así conseguir metodologías organizadas y eficientes para el tratamiento de los residuos químicos y evitar su vertido directo en los desagües.

Unas de las tecnologías de mayor aplicabilidad para el tratamiento de compuestos químicos orgánicos de difícil degradación en vertimientos líquidos son los procesos de oxidación avanzada (AOP's por sus siglas en inglés) y más específicamente la fotocatalisis heterogénea en presencia de un agente fuertemente oxidante; estos procesos han demostrado una buena eficiencia en la remoción de compuestos tales como cianidas y arsénico de fuentes de agua (Zaw y Emmett, 2002; Kepa, *et al.*, 2008), pero su eficiencia en vertimientos que contengan mezclas químicas altamente reactivas como las que se producen comúnmente en los laboratorios de análisis químico de la Universidad no ha sido comprobada en su totalidad, un estudio interesante al respecto es el planteado por Mera (2007) o los planteados por Gil y Molina (2006) en efluentes textiles de composición diversa.

En el desempeño normal de las prácticas en los laboratorios, la composición de los efluentes a tratar es demasiado variable y heterogénea (GIRPSU, 2008) como para poder realizar un seguimiento y adecuar una metodología de forma que se logren conocer todas las rutas de reacción y degradar todos los compuestos considerados contaminantes en dichas mezclas, en este orden de ideas una posición adecuada para este nivel de investigación consiste en utilizar mecanismos de barrido espectral como los utilizados por Gil y Molina (2006) para mezclas heterogéneas, esto debido a que en general los procesos de oxidación avanzada son técnicas no selectivas de tratamiento (Blanco, *et al.*, 2001) y en un marco muy general los resultados de degradación obtenidos de la curva de barrido de la mezcla serían un indicador de la degradación de los compuestos orgánicos en la matriz.

Las pruebas necesarias para proveer un conocimiento de la efectividad de este tratamiento en tales condiciones servirían como criterio de decisión para su profundización futura e implementación a nivel institucional como herramienta de tratamiento de los residuos líquidos de los laboratorios. En ese sentido, se debería realizar una evaluación exhaustiva de la aplicabilidad los sistemas fotocatalíticos heterogéneos para el manejo de residuos líquidos generados en los laboratorios de análisis químico y biológico de la Universidad del Magdalena, a fin de generar una metodología adaptada a las condiciones que estos presentan, proporcionando así una solución a la problemática existente.

El presente proyecto pretende estudiar las condiciones fotocatalíticas requeridas para el tratamiento, una posible reutilización y/o disposición adecuada de los desechos provenientes de las diferentes prácticas desarrolladas en los laboratorios de análisis químico de la Universidad del Magdalena, específicamente los desechos que contiene mezclas de compuestos orgánicos como los colorantes e indicadores ácido-base como muestra de la capacidad oxidante del método ante compuestos orgánicos de alta perseverancia; al concluir el periodo de desarrollo de la misma, se habrá parametrizado y ajustado el método de fotocatalisis heterogénea a las condiciones óptimas de degradación que requiera la mezcla de compuestos en estudio y se generará la posibilidad de aumentar la escala del estudio a fin de estandarizar la metodología para diversos residuos de los laboratorios de la región.

Se busca además resolver los siguientes interrogantes en el transcurso de la investigación: ¿Cuáles son los parámetros óptimos de Tiempo de retención, pH, concentración de agente oxidante y concentración del catalizador para el tratamiento particular de los residuos líquidos generados en los laboratorios?, ¿Qué tipo de cinética de degradación presenta el tratamiento fotocatalítico de los residuos líquidos en estudio?, ¿Cuál es el grado de degradación y mineralización logrado por la mezcla de sustancias orgánicas presente en los residuos líquidos durante el tratamiento fotocatalítico optimizado?, ¿Cuál es el mejor modelo matemático para explicar el proceso de degradación y el de mineralización de los residuos en estudio?.

2. ANTECEDENTES

El crecimiento industrial ha producido y seguirá produciendo impactos al medio ambiente en todos sus aspectos y hasta hace poco ni el estado, ni las empresas ni los seres humanos habían implementado acciones en contra de esta problemática. Las tecnologías para la descontaminación de aguas residuales han aumentado en las últimas décadas, ajustando nuevas metodologías a problemáticas particulares, por diferentes razones los tratamientos que utilizan fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador son hoy una de las aplicaciones fotoquímicas más importantes entre la comunidad científica y con mayor proyección en este campo. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden en general ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción de carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales, la fotocatalisis heterogénea pertenece al grupo de las denominadas tecnologías avanzadas de oxidación y a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes, la utilización de radiación solar como fuente primaria de energía en este proceso le otorga un importante valor medio ambiental y a su vez constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

Los estudios intensivos en el uso de fotocatalisis heterogénea iniciaron hace tres décadas (Fujishima, *et al.*, 2007), la principal intención de estos estudios consistía en encontrar una forma de producir combustibles de hidrógeno a partir de energía solar; de manera paralela se inició la investigación en la aplicabilidad de las propiedades ionizantes de estos métodos en la mineralización de contaminantes y por lo tanto su importancia en el control de la contaminación ambiental. Actualmente el uso de la fotocatalisis en el campo ambiental se relaciona a los campos de la purificación de aire y tratamiento de aguas (Fujishima, *et al.*, 2007).

La evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para la purificación de aguas se identifica en cuatro etapas la primera aproximadamente entre 1976 y 1985 donde no se apreciaba todavía una aplicación correcta, la segunda etapa a mediados de los 80 y principios de los 90 en donde se plantea la aplicación de este proceso al tratamiento de contaminantes en aguas, la tercera etapa en la que debido a los estudios de investigación básica y de sus aplicaciones generaron un debate sobre las posibilidades reales de aplicabilidad para el proceso, se enfatizaron los inconvenientes provenientes de las limitaciones para producir cantidades de radicales hidroxilo y de la lentitud del proceso de degradación global, y la cuarta etapa que es la actual en donde el proceso de fotocatalisis ya no es general sino que se han identificado aplicaciones específicas y concretas en la que la tecnología, desarrollada adecuadamente, resulta viable y competitiva (Blanco, *et al.*, 2001).

Una técnica de tratamiento especializado que permite eliminar compuestos tóxicos y recuperar sustancias es la fotocatalisis heterogénea, los principios teóricos de la técnica fueron explicados a cabalidad en un compendio de trabajos de la Red CYTED (disponibles en internet), resaltándose los trabajos de Doménech, *et al.* (2001), y Blanco, *et al.* (2001) que en la actualidad son referentes teóricos universales para este tipo de estudios. Estos procesos se realizan a través de montajes relativamente sencillos, económicos y sin mucho gasto de espacio (a escala de pruebas de laboratorio), lo cual los convierte en técnicas óptimas para caudales de tratamiento bajos y diseño de reactores con tamaños adecuados para su instalación en mesones y puestos de trabajo; el proceso de fotocatalisis se realiza a través de reactores de recirculación mediante bombeo y lámparas de luz UV negras o luz solar, utilizan generalmente como catalizador el Dióxido de Titanio y como agentes oxidantes de apoyo el H_2O_2 o el Ozono. Por las claras ventajas que presenta el tratamiento, hace algunos años se viene aplicando en el manejo de diferentes desechos químicos de muy difícil degradación y que a la vez que son muy nocivos para el ambiente y la salud, particularmente los desechos orgánicos son degradados, llevándolos en algunos casos hasta la mineralización. (Blanco, *et al.*, 2001)

La eficiencia de los mecanismos fotocatalíticos radica en dos factores primordiales, a saber, la presentación del catalizador y los parámetros de funcionamiento de los reactores; con respecto a las presentaciones del catalizador se ha comprobado que a pesar de los buenos resultados que presenta el uso del catalizador en forma pulverizada, el uso de catalizadores dopados químicamente (Janus y Morawski, 2007), ozono (Kepa, *et al.*, 2008), fotocatalizadores dopados con Bismuto (Lin, *et al.*, 2008) o con Vanadio (Lu, *et al.*, 2007) presentan eficiencias de reacción iguales o más altas que el uso de la forma tradicional de TiO_2 Degussa P25, haciéndolos una alternativa viable para reducir costos de trabajo o ampliar el espectro de materiales disponibles para aplicaciones industriales. Además de la presentación del fotocatalizador, ha sido demostrado que la eficiencia de los procesos fotocatalíticos depende en gran parte de los parámetros internos del proceso como lo son el tipo de luz, la longitud de onda incidente, la concentración inicial del contaminante y el pH, con respecto a los cuales se ha concluido que el uso de luz UV de rango ABC opera mejor que la luz UV de espectro A para los procesos meramente fotocatalíticos (Bayarri, *et al.*, 2007), además ha sido comprobado que la tasa de degradación del contaminante es totalmente dependiente de la concentración inicial del mismo y el flujo de fotones que proporcione la lámpara (Brosillon, *et al.*, 2008), existiendo para cada concentración inicial un flujo de fotones óptimo para mantener la degradación en su mejor rango.

En la literatura científica se pueden encontrar múltiples aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea en tinturas y sustancias indicadoras (Arslan y Balcioglu, 2001; Al-Qaradawi y Salman, 2002; Dai, *et al.*, 2007; Mounir, *et al.*, 2007), con respecto a la degradación del Naranja de Metilo se ha demostrado que la mayor

incidencia en la tasa de degradación recae en el pH, presentando mejor degradación en pH del orden de 3 (Al-Qaradawi y Salman, 2002), que las rutas de degradación del mismo corresponden a mecanismos de demetilación, metilación e hidroxilación, y existen indicios de que el TiO₂ reutilizado en los reactores presenta mejor comportamiento que el utilizado en estado puro (Dai, *et al.*, 2007).

En Colombia se han realizado estudios exitosos de degradación mediante la tecnología de fotocátalisis heterogénea de compuestos tan persistentes como el cromo hexavalente (Bernal *et al.*, 2007)¹, en los cuales los montajes realizados han demostrado que la adaptación de las tecnologías de fotocátalisis a problemas particulares requieren cuidados mínimos en los rangos de pH debido a la dependencia de estos con la hidrólisis de los oxidantes y realizando pruebas piloto para los parámetros de tiempo de retención hidráulico y longitud de onda para la luz incidente, una vez realizados estos ajustes, los procesos han demostrado tasas de eficiencia muy altas a nivel de remoción del contaminante objetivo, además esta tecnología presenta en algunos casos facilidades para trabajar en conjunto con procesos de tratamiento biológico como ha sido demostrado ampliamente por los estudios de Sarria (2003), quien ha sido pionero en estos procesos, transformando los compuestos orgánicos complejos y poco biodegradables en especies más simples mediante AOP's y posteriormente tratando estas especies simplificadas mediante métodos biológicos como reactores de lecho fluidizado o humedales de flujo superficial para lograr un efluente de excelente calidad desde una matriz altamente compleja. Los montajes requieren inversión baja a nivel de material (Reactores, bombas de impulsión y reactivos) y de personal, lo cual beneficiaría mucho su factor de aplicabilidad dentro de la Universidad, donde estos estudios muy necesarios son relegados a nivel fiscal por la jerarquía en inversión.

Entre otras aplicaciones tenemos la obtenida a los efluentes de las industrias textiles los cuales constan de un gran número de operaciones unitarias, que utilizan gran variedad de materias primas como algodón, lana, fibras sintéticas o mezclas de ellas, materiales que a su vez utilizan diferentes reactivos y métodos de producción, reactivos como el colorante Rojo Recoltive el cual se trata con Dióxido de Titanio, Peróxido de Hidrógeno y Fenton, utilizando como medio la lámpara UV. Al aumentar la concentración del dióxido de titanio se incrementa la degradación del colorante, el dióxido permite que existan más sitios activos para generar radicales hidroxilos y por ende mayor probabilidad de incrementar el porcentaje de degradación y mineralización (Garces, 2007).

Los estudios a nivel nacional incluyen además investigaciones de diversidad de grupos por parte de Universidades de alto prestigio como la Universidad de Antioquia, del Valle, de los Andes y Nacional de Colombia; entre ellos podemos resaltar trabajos sobre remoción de contaminantes aéreos con catalizadores

¹ Notificación Personal- Poster



fijados (Granda, *et al.*, 2008). Dentro de estos trabajos se pueden mencionar como una gran influencia para el presente proyecto los escritos de Gil & Molina (2006) que aportaron gran parte de las ideas para el análisis estadístico, las técnicas de detección y el diseño experimental a utilizar, de igual manera el trabajo de Silva, *et al.* (2008) es un referente interesante sobre aplicabilidad de los AOP's en efluentes de laboratorios de análisis químico, dando claridad de que estas iniciativas si son viables en este tipo de instalaciones.

Algunos de los aspectos más relevantes para el presente proyecto provienen de las apreciaciones que se dieron por parte de los investigadores iberoamericanos más importantes en estas ciencias durante la última versión del Simposio Latinoamericano de Procesos avanzados de Oxidación (SILAPAO, 2008)² realizado en la ciudad de Medellín, según las cuales los procesos avanzados de oxidación ya han cumplido en gran parte su ciclo de adecuación y estudio teórico, la meta actual según los asistentes consiste en la aplicabilidad de estas técnicas a nivel de problemáticas reales y el campo industrial para lograr el mayor aprovechamiento del conocimiento hasta ahora adquirido.

² Notificación Personal, asistencia a evento.

3. MARCO TEÓRICO

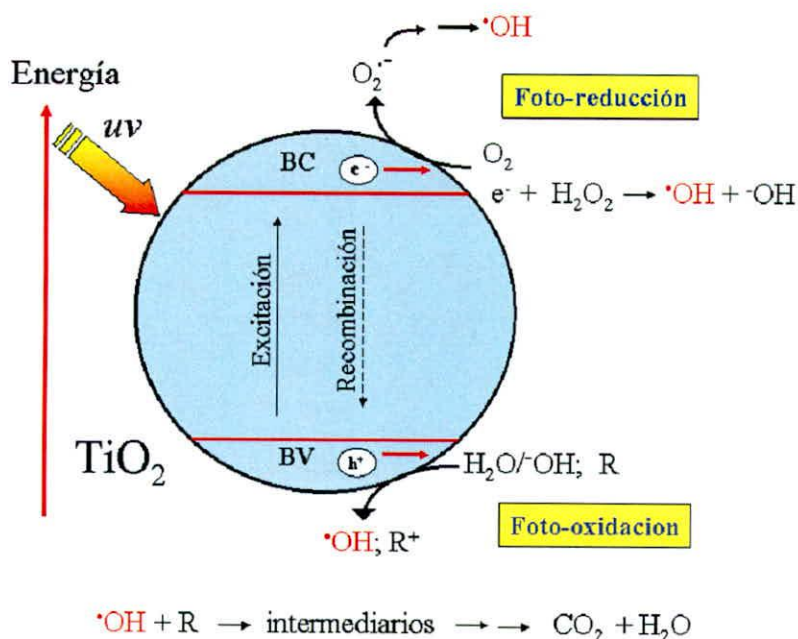
3.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (AOP's), han demostrado según diversas investigaciones (Zaw y Emmett, 2002; Solmaz, *et al.*, 2006; Arsac, *et al.*, 2007; Zhang, *et al.*, 2007; Demeestere, *et al.*, 2008; Villa, *et al.*, 2008) una alta eficiencia de degradación de contaminantes en medios tan diversos como suelos, solución acuosa y contaminación del aire; el estudio intensivo de estos procesos se inició hace tres décadas, posterior al descubrimiento de la división fotoinducida del agua en electrodos de TiO_2 (Fujishima *et al.*, 1972. Fujishima *et al.*, 1969)³. Según Ballari *et al.* (2008a), los procesos de Oxidación avanzada presentan dos ventajas principales: Utilizan reacciones de oxido reducción que en la mayoría de los casos transforman los contaminantes en productos inocuos y el hecho de que son muy poco selectivos, permitiendo esto el tratamiento de una amplia gama de contaminantes.

Entre los AOP's, la fotocatalisis heterogénea mediada por TiO_2 es uno de los métodos más investigados en los últimos años (Dai, *et al.*, 2007), este es un proceso de oxidación avanzada (AOP) el cual utiliza la capacidad catalizadora de la luz UV bien sea natural o artificial para que un material semiconductor (TiO_2) se excite a nivel de realizar reacciones de oxido-reducción mediante pares electrón – hueco en su superficie (mecanismo de adsorción superficial), que en combinación con un agente de alta capacidad oxidante como el Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) o el Ozono (O_3) genera radicales libres, esto con el fin de inducir la oxidación directa de los contaminantes por contacto (vehículo más eficiente) o indirecta por radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) liberados por los procesos de disociación característicos en estos agentes, según Fujishima *et al.* (2007), el dióxido de titanio ha sido utilizado como fotocatalizador ideal debido a su alta estabilidad química y a que los agujeros fotogenerados son altamente oxidantes, además es relativamente poco costoso y no tóxico, como nota adicional se resalta que existen dos aspectos únicos que hacen de este compuesto el más idóneo: su capacidad fotocatalítica y los procesos superhidrofílicos foto-inducidos que se presentan en su superficie. El desarrollo de estos procesos se han venido intensificando en países en vía de desarrollo, esto debido a que los avances en estos métodos han dado paso a una eliminación muy considerable de contaminantes aromáticos y alifáticos disueltos (Nam, *et al.*, 2002), al igual que debido a la abundancia de la luz solar en estos (Al-Qaradawi y Salman, 2002); además presenta ventajas críticas sobre otras técnicas, siendo más rápida que los biorreactores y más barata que procesos como la ozonolisis y la radiolisis, sin contar con la ventaja de su independencia de una fuente de poder en el caso solar (Lair, *et al.*, 2008).

³ Citado por (Fujishima, *et al.*, 2007)

Figura 2. Principales mecanismos del proceso fotocatalítico en la superficie del catalizador (vehículo directo) y generación de iones OH (vehículo indirecto).



Fuente: Litter (1999)

Los procesos fotocatalíticos ya han demostrado su excelente eficiencia en diversos escenarios de contaminación como la remoción de materia orgánica en fuentes naturales (Murray y Parsons, 2006; Murray, *et al.*, 2007), tratamiento de pesticidas (Kralj, *et al.*, 2007), remoción de cianuro (Kepa, *et al.*, 2008), remoción de arsénico de aguas subterráneas (Zaw y Emmett, 2002), reducción fotocatalítica de metales pesados (Aarthi y Madras, 2008) y en gran manera la degradación de compuestos orgánicos de alto peso molecular como benzonitrilos (Marci, *et al.*, 2007), antibióticos (Mansilla, *et al.*, 2007) y una amplia gama de tinturas y colorantes industriales (Arslan y Balcioglu, 2001; Mounir, *et al.*, 2007; Saien y Soleymani, 2007; Saquib, *et al.*, 2008; Singh, *et al.*, 2008), esta última aplicación de fotocatálisis en colorantes individuales genera la hipótesis de un posible tratamiento para las sustancias indicadoras que son utilizadas en procesos químicos tanto de forma individual como en mezclas dentro de soluciones acuosas, debido a que el comportamiento de estas es muy similar a las tinturas industriales por ser contaminantes orgánicos de alto peso molecular y ser altamente reactivos en medios biológicos.

Como un caso particular, entre los estudios de degradación de tinturas y colorantes industriales, se han realizado pruebas de degradación de indicadores químicos en efluentes con alta carga orgánica, indicadores químicos de interés como el Naranja de Metilo (Al-Qaradawi y Salman, 2002; Nam, *et al.*, 2002; Li, *et al.*, 2005; Dai, *et al.*, 2007; Lu, *et al.*, 2007; Huang, *et al.*, 2008; Lin, *et al.*, 2008; Zhiyong, *et al.*, 2008) han logrando eficiencias de remoción de entre el 81%

(Huang, *et al.*, 2008) y el 98% (Dai, *et al.*, 2007) dependiendo de las metodologías utilizadas para el tratamiento y los factores de control asociados a estas; otros indicadores como el Azul de Metileno (Yogi, *et al.*, 2007) y el Verde de Malaquita (Sayilkan, *et al.*, 2007), al igual que residuos químicos normales de pruebas de laboratorio como el EDTA y el Cobre (Cho, *et al.*, 2007) han demostrado altas tasas de mineralización por esta técnica. Pese a estos hechos, la literatura referente a estudios realizados para evaluar la eficiencia de la fotodegradación de mezclas de diversos compuestos indicadores es muy escasa debido a la complejidad en el seguimiento de los subproductos, por esto a pesar de haber encontrado buenos resultados para contaminantes individuales, se desconocen en gran parte los resultados de la aplicación práctica de esta tecnología en efluentes compuestos de laboratorios de análisis químico. Lo anterior reviste importancia para el estudio en la medida de que las mezclas de indicadores químicos son algunas de las sustancias más complejas que se espera encontrar en las matrices de trabajo.

Estos procesos, lejos de su aparente simplicidad, han reportado en diversas investigaciones (Bayarri, *et al.*, 2007; Dolamic y Bürgi, 2007; Hirakawa, *et al.*, 2007; Ballari, *et al.*, 2008a; Ballari, *et al.*, 2008b; Baran, *et al.*, 2008; Brosillon, *et al.*, 2008; ; Dhanalakshmi, *et al.*, 2008; Lair, *et al.*, 2008), la existencia de variedad de factores que inciden en su eficiencia de degradación y en los resultados esperados, es por esto que un correcto diseño de los procesos y equipos cumple un papel fundamental a la hora de evaluar sistemas fotocatalíticos como alternativas de tratamiento y la importancia de estos factores a su vez varía dependiendo de la metodología del proceso y la naturaleza del contaminante objetivo de este.

Uno de los factores que afecta la eficiencia del proceso es la dosis óptima del TiO_2 a utilizar, fue descrito por Lair *et al.* (2008) que en compuestos orgánicos como el Naftaleno, este factor depende exclusivamente de las características de diseño del fotoreactor (Geometría del reactor y textura del Catalizador) y no del medio en el que se genere la reacción; en la aplicación práctica, se han preferido dos métodos de aplicación del TiO_2 : TiO_2 suspendido en medio acuoso y TiO_2 inmovilizado en materiales de soporte (Nam, *et al.*, 2002). Es importante tener en cuenta que la adsorción de los contaminantes sobre el semiconductor es un factor muy incidente en la tasa de degradación final del proceso fotocatalítico, pues aumenta el tiempo de contacto de los contaminantes con los radicales libres producto de de la fotoexcitación del TiO_2 en presencia de H_2O_2 , causando una degradación mucho más eficiente que el uso de TiO_2 en polvo disperso en la masa de agua, debido a esto se han desarrollado estudios conducidos a la utilización de materiales de soporte con alta capacidad de adsorción a fin de ampliar las posibilidades de degradación hacia compuestos mucho más persistentes; De acuerdo a los estudios de Yamashita *et al.* (2007), se ha demostrado que las superficies altamente hidrofóbicas parecen ser adecuadas para la adsorción de contaminantes orgánicos disueltos en el agua, comprobando que el uso de

materiales como el gel de sílice mesoporoso y la Zeolita como soportes del TiO_2 pueden aumentar la efectividad de los sistemas fotocatalíticos. Así también, se ha demostrado la eficiencia del uso de un adsorbente aún más conocido y de fácil obtención como el Carbón Activado en soporte híbrido con el TiO_2 (Li, *et al.*, 2005).

La producción de pares de electrón-hueco en el TiO_2 se genera cuando este absorbe radiaciones con un nivel de energía más alto que su ancho de banda (*Band Gap*) (> 3.2 eV), es decir, luces con longitudes de onda menores que 387 nm (Bayarri, *et al.*, 2007), por esto los factores de iluminación juegan un rol primordial en los procesos fotocatalíticos ya que la incidencia lumínica es la fuente de poder y continuidad de todo el proceso; por lo tanto, variables como el tipo de radiación, el flujo de fotones y la longitud de onda deben tenerse muy en cuenta en los tratamientos a fin de adecuarlos a las condiciones específicas que requiere cada residuo. Estudios llevados a cabo por Bayarri *et al.* (2007) sugieren que el uso de radiación UV-ABC es más efectivo que el uso de radiación UV-A y además que el flujo de fotones que absorbe la solución permanece estable sin importar las propiedades ópticas de las sustancias en solución ni el tipo de radiación aplicada. También se ha logrado determinar (Brosillon, *et al.*, 2008) que el cambio de orden de la cinética de reacción con respecto a la intensidad de la luz depende en el valor de la concentración inicial del contaminante objetivo y viceversa.

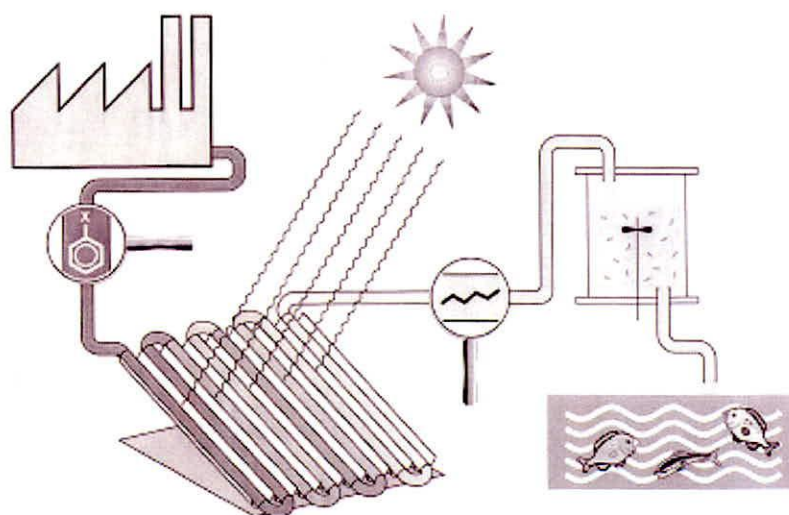
El comportamiento cinético de los procesos de fotocatalisis se puede ver afectado además por el pH del medio durante el proceso y las limitaciones en los procesos de transferencia de masa generados por las características del diseño de los reactores; La importancia del pH de la solución en las reacciones fotocatalíticas se debe a que este dicta las propiedades de la carga superficial del fotocatalizador y el tamaño de los agregados que este forma (Tercian *et al.*, 1995)⁴. Las variables intrínsecas al proceso de fotocatalisis deben estar libres de influencia por parte de las limitaciones en los procesos de transferencia de masa al igual que en los diseños de los reactores (Ballari, *et al.*, 2008b), es por esto que la aplicación de agitación magnética en los estudios de fotocatalisis a nivel de laboratorio debe ser analizada a fin de obtener seguridad a la hora de asumir modelos de mezcla completa; la importancia de la evaluación de los efectos de los perfiles de concentración en el reactor, al igual que limitaciones de las condiciones de frontera y en los aglomerados radica en evitar llegar a conclusiones erradas debido a la influencia de variables no controladas en la cinética de la reacción, como lo han demostrado algunas investigaciones (Ballari, *et al.*, 2008a; Ballari, *et al.*, 2008b).

Como una innovación en el estudio de sistemas fotocatalíticos para el tratamiento de la contaminación, y a fin de multiplicar la eficiencia de estos, diversos estudios encaminados al desarrollo de sistemas acoplados de procesos fotocatalíticos con

⁴ Citado por (Quorzal, *et al.*, 2008)

procesos de degradación biológica (Figura 3) en cuanto al tratamiento de residuos inorgánicos, dichos sistemas han demostrado eficiencia en remoción de contaminantes tan persistentes como el Cr (VI) (Bernal *et al.*, 2007)⁵; pero estos sistemas presentan el problema de la selección de una cepa lo suficientemente resistente ante el ambiente altamente oxidante que generan los procesos de fotocatalisis. Otro sistema probado como alternativa para el manejo de aguas residuales municipales es el uso combinado de procesos de fotocatalisis con humedales artificiales de flujo superficial, demostrando una disminución considerable en la carga orgánica y los nutrientes presentes en el agua (Antoniadis, *et al.*, 2007); este tratamiento optimiza la implementación de la fotocatalisis dado que el humedal artificial soluciona el problema de la producción de nitratos y amonios por parte del sistema fotocatalítico al generar la oxidación de la carga orgánica.

Figura 3. Esquema conceptual de acoplamiento de técnicas de fotocatalisis heterogénea (solar) y tratamiento biológico.



Fuente: Blanco *et al.*, (2001)

El uso de tratamientos por fotocatalisis heterogénea en el ámbito nacional ha sido orientado al tratamiento de problemáticas puntuales como la degradación de efluentes textiles, azul de metileno y manejo de compuestos fenólicos, entre muchos otros, con resultados esperanzadores para la investigación tanto con el uso de luz solar como con lámparas UV.

⁵ Notificación Personal - Poster

3.2 PELIGROS E IMPLICACIONES AMBIENTALES DE LOS COLORANTES E INDICADORES QUÍMICOS

Existen algunas estructuras orgánicas que producen coloración de las aguas llamadas sustancias **cromóforas**, la coloración del agua es un parámetro estético y un indicador indirecto de contaminación y su presencia causa rechazo por parte del consumidor final, sin embargo, el problema de la coloración del agua no debe ser visto únicamente como un parámetro estético puesto que algunas sustancias cromóforas poseen importantes riesgos asociados a la salud y el deterioro del medio ambiente por sus estructuras químicas complejas.

Al interior de los laboratorios de análisis químico y/o biológico se utilizan colorantes para los procesos de tinción de tejidos y estructuras, adicionalmente se utilizan indicadores químicos para visualizar puntos de cambio en reacciones particulares o cuantificar volumétricamente contenidos de algunas sustancias químicas en muestras ambientales. Muchas veces se ignora o se le resta importancia a los riesgos asociados a la mayoría de los tintes e indicadores utilizados en laboratorio, sin embargo, una revisión de las etiquetas y hojas de seguridad de estos permite observar características que los constituyen como residuos peligrosos según lo consignado en el Decreto 4741 de 2005, a continuación se analizan las características y peligros asociados a varias de estas sustancias que se manejan y desechan comúnmente en las actividades académicas de la Universidad del Magdalena, la mayor parte de la información fue tomada del Banco de datos sustancias del seguro obligatorio alemán contra accidentes BIA GESTIS (*Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung BIA GESTIS – Stoffdatenbank*, (BGIA, 2009)):

3.2.1 Azul de Lactofenol

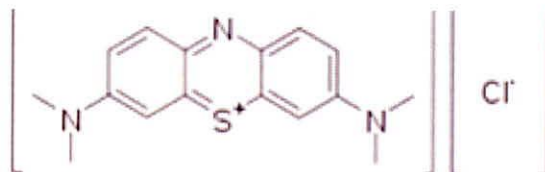
Es una solución acuosa formada por: azul anilina, fenol, ácido láctico y glicerina, se utiliza principalmente en tinciones biológicas para hongos.

Por su contenido de fenol, esta sustancia se considera nociva para la salud pues es altamente tóxica por ingestión, inhalación o contacto, adicionalmente es corrosiva para la piel y las mucosas. El compuesto también es catalogado como ligeramente reactivo y tóxico para organismos acuáticos. En la actualidad es embalado con el pictograma de **residuo tóxico**.

3.2.2 Azul de Metileno

Compuesto químico heterocíclico cuya estructura incluye tres anillos y sustituyentes nitrogenados (Figura 4), tiene diversos usos: Indicador de oxidación – reducción, tinciones biológicas, tratamiento de la malaria, etc...

Figura 4. Estructura química del Azul de Metileno

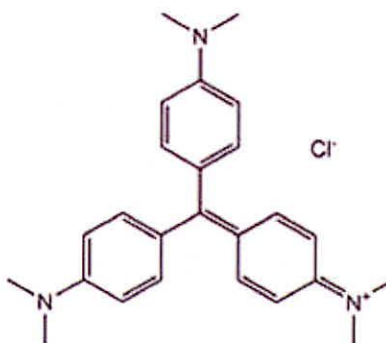


Esta sustancia tiene un riesgo moderado para la salud, se debe evitar aspiración de sus vapores, sus efectos mas adversos solo se presentan por ingesta de grandes dosis.

3.2.3 Cristal violeta (Violeta de Genciana)

Compuesto ampliamente utilizado en biología como bactericida y fungicida, adicionalmente se utiliza en tinciones biológicas (Tinción de Gram) y en la industria textil.

Figura 5. Estructura química del cristal violeta

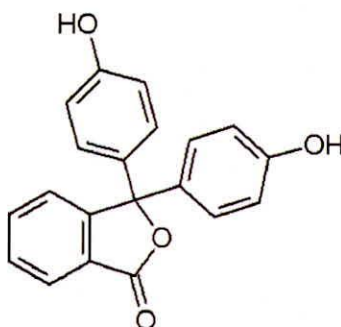


Esta sustancia ha sido asociada con diversos tipos de **cáncer** y por características de mutagenicidad tanto en humanos como en animales.

3.2.4 Fenolftaleína

Sustancia utilizada como indicador de pH, reactivo en pruebas presuntivas de sangre y en tinturas para juguetes, adicionalmente fue utilizado en farmacología como laxante hasta hace poco tiempo cuando se retiró de este uso por presunta carcinogenicidad.

Figura 6. Estructura química de la fenolftaleína

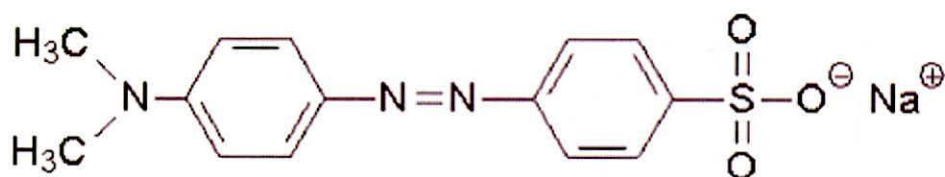


En su forma sólida es combustible, mientras que en su forma líquida tiene características de **residuo tóxico**.

3.2.5 Naranja de metilo

Es un colorante azoderivado (Figura 7) utilizado como indicador de pH, colorante de teñido, tinte para citologías y preparados farmacéuticos.

Figura 7. Estructura química del metil naranja

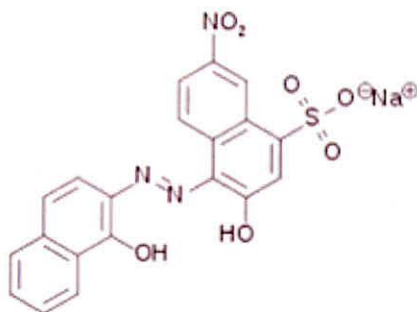


Posee las mismas características de peligrosidad que la fenolftaleína, en forma sólida es un compuesto combustible, mientras que en estado líquido presenta **toxicidad** crónica o aguda.

3.2.6 Negro de Eriocromo T

Esta sustancia es un tinte azoderivado que se utiliza principalmente como indicador complejométrico en la prueba de dureza para aguas.

Figura 8. Estructura química del Negro de Eriocromo T

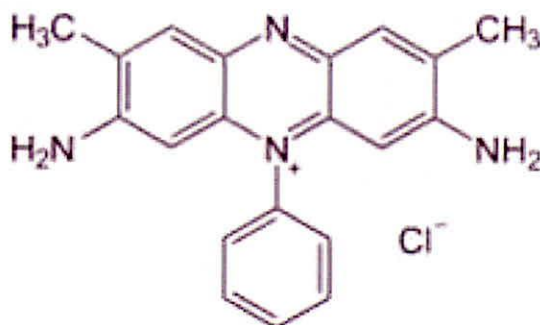


Representa una peligrosidad leve, solo se debe prevenir contacto directo con la piel o las mucosas pues puede generar irritaciones.

3.2.7 Safranina

Es un compuesto de color rojo, se utiliza comúnmente en tinciones biológicas y como indicador de óxido – reducción.

Figura 9. Estructura química de la Safranina

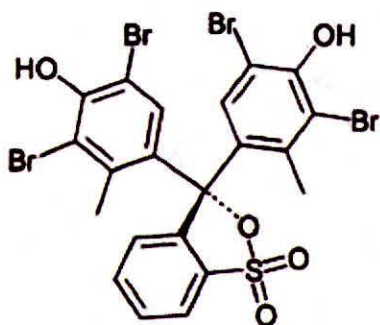


La safranina es un líquido altamente **inflamable**, debe evitarse el contacto directo con llama o superficies calientes.

3.2.8 Verde de Bromocresol

Es un tinte de la familia del trifenilmetano cuya estructura puede observarse en la Figura 10, se utiliza principalmente como indicador de pH aunque también se puede usar como tinte de seguimiento en estudios de ADN.

Figura 10. Estructura química del Verde de Bromocresol



Este tinte no presenta mayores peligros, simplemente debe prevenirse su contacto directo con el fuego debido a que es ligeramente inflamable.

4. JUSTIFICACIÓN

Los vertimientos líquidos representan una amenaza importante a los sistemas naturales de cualquier entidad territorial, más aún en zonas de escaso desarrollo económico o poblaciones donde no se encuentren instaurados mecanismos para el tratamiento de las cargas contaminantes asociadas a estos efluentes. Usualmente el primer enfoque que se toma al hablar sobre manejo de aguas residuales en una comunidad se refiere al tratamiento y descarga de aguas residuales domésticas, esto se debe a la continua producción y los grandes volúmenes de descarga de éstas y es por esto que al diseñar e implementar un alcantarillado o una planta de tratamiento la población tiende a olvidarse de otras fuentes de vertimiento que representan alto riesgo en el entorno y que no son adecuadas para una recolección común con las ARD.

La problemática de los vertidos se extiende a las empresas del sector público, privado, entidades de salud, sectores industriales e instituciones educativas entre otros, cada una de estas entidades produce cierto tipo de residuos de acuerdo a las actividades económicas que desarrollan y la mayoría no implementa medidas de tratamiento particulares bien sea por desconocimiento, por falta de liquidez o simplemente porque las entidades de control ambiental no los visitan o sancionan, esta situación se ha hecho común en el entorno empresarial y ha causado que los vertimientos de sustancias nocivas sean relegados en importancia a la hora de evaluar sistemas de saneamiento ambiental municipal o departamental.

La Universidad del Magdalena no es un ente ajeno a esta realidad, el desarrollo del *Plan de Manejo de Residuos Peligrosos (RESPEL)* (GIRPSU, 2008) permitió identificar de primera mano las unidades productoras de residuos al interior del alma mater que pueden representar un riesgo al medio ambiente así como sus actividades, tipos de desecho y aproximaciones de sus volúmenes de producción semestral, se evidenciaron diversas fuentes de contaminación a pequeña escala (Laboratorios, clínica odontológica, anfiteatros, instituto de investigaciones, entre otros) que no se encuentran enmarcadas en ningún plan de seguimiento y control de residuos, más aún, muchas de las sustancias que se desechan poseen características de peligrosidad lo cual hace necesario implementar programas o estrategias encaminadas a su tratamiento o mitigación antes de la descarga al sistema de alcantarillado.

A la luz de esta problemática se ha propuesto la validación de algunos métodos de tratamiento no convencional como la fotocatálisis heterogénea, biorremediación o compostaje (GIRPSU, 2008) para comprobar su eficiencia sobre los desechos identificados, siendo la presente investigación la primera de estas iniciativas que llega a término.

Se requiere una metodología de tratamiento a pequeña escala que sea viable a nivel económico y operativo para el ámbito institucional, por los diversos aspectos mencionados en numerales anteriores se resaltan los procesos de oxidación avanzada como alternativas útiles para el tratamiento de algunos compuestos producidos dentro de la institución y que teóricamente podrían generar impactos en el medio receptor, debe tenerse en cuenta que la ciudad de Santa Marta es una capital costera y que la disposición de sus aguas residuales se realiza por emisario submarino por lo tanto todas las sustancias que se desechen en las dependencias llegarán al mar, dado que este ecosistema se caracteriza por poseer comunidades muy sensibles a la contaminación es de especial importancia no entregarle sustancias tóxicas o cancerígenas como las producidas en la Universidad, así sea en pequeñas cantidades.

Es muy común encontrar referencias acerca de estudios teóricos o aplicados al tratamiento de aguas residuales domésticas e incluso institucionales o comerciales a grande y mediana escala, sin embargo problemáticas puntuales y a pequeña escala como la de los residuos químicos de los laboratorios pasan desapercibidas debido a que la idea generalizada en la comunidad científica es que su magnitud no es significativa en contraste con otros problemas, esta percepción es errada en la medida que todo vertido por pequeño que sea representa un riesgo en el entorno receptor (más aún los de sustancias con características peligrosas como las aquí evaluadas) y los efectos aunque pueden no observarse a corto plazo o ha simple vista se van desarrollando a medida que no se instauren medidas de mitigación o control. El enfoque de prevención indica que si se tiene conocimiento de una actividad que genera residuos y que puedan afectar de alguna forma el entorno, a pesar de que no se observen efectos directos, se deben aplicar las medidas de evaluación, mitigación o control necesarias para evitar que se presenten dichos efectos o por lo menos tener preparados los procedimientos para minimizarlos cuando ocurran.

La selección de tecnologías de control de la contaminación al igual que la realización de estudios técnicos y operacionales en procesos industriales o económicos hacen parte de las tareas del ejercicio profesional del ingeniero ambiental y sanitario, adicionalmente, el uso de enfoques de prevención de impactos ambientales y apropiación nuevas tecnologías para el control de la contaminación están implícitos en los fundamentos del saneamiento ambiental y los principios de la profesión, es por esto que la investigación de los procesos de oxidación avanzada y la aplicación de los mismos en el entorno universitario es un ejercicio justificado de los conocimientos y competencias de un profesional ambiental.

El desarrollo de la presente investigación sirve como un primer referente teórico y práctico para estudios en metodologías alternativas para el tratamiento de contaminantes, especialmente tecnologías amigables al medio ambiente y procesos no selectivos para el tratamiento de residuos líquidos industriales, en

este orden de ideas el proyecto aporta una línea base para futuras investigaciones que busquen popularizar estas temáticas a nivel institucional y regional.

La Universidad del Magdalena podrá utilizar los resultados del presente proyecto como criterio de evaluación para implementar estas metodologías en busca de mejorar la gestión ambiental de la institución al igual que el desarrollo planes de investigación en la temática del tratamiento especializado de vertimientos industriales, en pro de instaurar ventas de servicios en esta área.

5. OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficiencia del mecanismo fotocatalítico heterogéneo UV/TiO₂/H₂O₂ para el tratamiento de una mezcla compleja de residuos químicos orgánicos generados en los laboratorios de la Universidad del Magdalena.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar los valores óptimos de tiempo de retención, pH, concentración de agente oxidante y concentración de catalizador para el tratamiento de la matriz objetivo.
- Evaluar el grado de degradación y mineralización presentado en la matriz de residuos durante el tratamiento fotocatalítico optimizado.
- Identificar los mejores modelos matemáticos para explicar los procesos de degradación y mineralización de la matriz en estudio.
- Determinar el tipo de cinética presentada por el tratamiento fotocatalítico en las condiciones óptimas para el residuo objetivo.

6. METODOLOGÍA

El cumplimiento de los objetivos específicos durante la investigación requirió un diseño metodológico por etapas del cual se pueden rescatar tres momentos principales, estos fueron:

- Fase de muestreo
- Realización de experimentos exploratorios
- Realización de experimentos confirmatorios

De igual forma, durante y al final de cada etapa se hizo necesaria una tarea auxiliar de análisis de datos y validación de la información recolectada con el fin de evitar la propagación del error, detectar problemas con los equipos, encontrar vacíos en los postulados del proyecto o estandarizar los métodos de medición.

6.1 FASE DE MUESTREO

La recolección selectiva de los residuos que sirvieron como base para el proyecto requirió un trabajo conjunto entre los autores y el personal encargado de los laboratorios de la institución (coordinadores) debido a que se debía mantener un control sobre las sustancias que podían ser recibidas dentro de los alcances de la investigación (residuos orgánicos en general, con énfasis en tinciones y sustancias indicadoras) y las que no debían entregarse (residuos inorgánicos, sustancias agresivas). Se decidió vincular dentro del proyecto a las cinco unidades de laboratorio de la universidad que reportaban mayor producción de los residuos objetivo (GIRPSU, 2008): *Laboratorio de Química General y Orgánica, Laboratorio de Biología, Laboratorio de Microbiología, Laboratorio de Calidad de Aguas y Laboratorio de Calidad de Aire y Suelos*; en cada dependencia se hizo una reunión previa con el coordinador para familiarizarlo con la propuesta, obtener el aval para el muestreo y darle a conocer su papel y deberes dentro de esta fase.

La meta principal consistió en almacenar un total de 60L de residuo para completar las pruebas exploratorias y confirmativas...véanse numerales 6.2.2 y 6.2.3...para esto cada laboratorio fue dotado con un recipiente rotulado de 2.5L para la recolección semanal y un formato (Anexo A) donde se debía registrar para cada adición al recipiente la fecha, la sustancia almacenada (componentes en caso de un efluente compuesto), el volumen agregado y la actividad o prueba donde se produjo. Dos veces por semana los autores se encargaron de visitar cada unidad y transportar los residuos recogidos a la unidad de almacenamiento final ubicada en el Laboratorio de Calidad de Aguas.

Previo a la adición al tanque de almacenamiento, los residuos eran sometidos a un proceso de validación donde se comprobaba variación de pH (no contenían

soluciones buffer), presencia de sólidos sedimentados y revisión de su origen y composición para verificar su aceptabilidad. Los residuos de tinciones biológicas (Laboratorios de Biología y Microbiología) se sometieron a dilución, pues estas pruebas requieren el uso de tintes muy concentrados y no se utiliza gran cantidad de agua de lavado en las bandejas, esto conlleva a que dichas muestras enmascaren las procedentes de pruebas como el análisis de aguas en las que solo se utilizan una o dos gotas de indicador por muestra. La información de los formatos de recolección entregados por cada unidad generadora al igual que la información de la validación se compiló en un formato resumido de almacenamiento final (Anexo B).

Al finalizar la recolección del residuo se procede a caracterizarlo física y químicamente mediante los parámetros registrados en la siguiente tabla:

Tabla 1. Parámetros para la caracterización física y química inicial del residuo almacenado

Parámetro	Unidad de Medida	Método de medición
pH	Adim	Método Potenciométrico, (APHA, 2002)
Temperatura	°C	Método Potenciométrico, (APHA, 2002)
Turbiedad	UNT	Método Nefelométrico
Conductividad	mS/cm	Método Potenciométrico, (APHA, 2002)
Cloruros	mg/L	Kit Cloruros MERCK
Demanda Biológica de Oxígeno	mg/L	Método Respirométrico, botellas Oxitop
Oxígeno Disuelto	mg/L	Método Potenciométrico, Oxi WTW 315 set.
Demanda Química de Oxígeno	mg/L	Método titulométrico por reflujo cerrado, adaptación Ingeominas

Adicionalmente se realiza un análisis mediante *cromatografía líquida de alta precisión* (HPLC por sus siglas en inglés) con el fin de conocer las concentraciones finales del conjunto de sustancias mezcladas en el residuo final, así como los posibles subproductos que se generarán como consecuencia de sus interacciones.

6.2 FASE DE EXPERIMENTACIÓN

Los experimentos para comprobar la eficiencia del proceso fotocatalítico pueden dividirse en dos tipos:

- **Exploratorios:** Son pruebas que se basan en cambiar sistemáticamente los niveles de determinadas variables de entrada de acuerdo a valores previamente reportados en la literatura científica para residuos similares y analizar su influencia sobre las variables respuesta en busca de las mejores condiciones para el tratamiento de los contaminantes en estudio.
- **Confirmatorios:** Una vez que se obtengan las condiciones teóricas óptimas para el tratamiento de los residuos, se procede a efectuar experimentos con dichos valores para verificar el ajuste de los modelos encontrados y realizar estudios más precisos que permitan profundizar en el análisis del proceso.

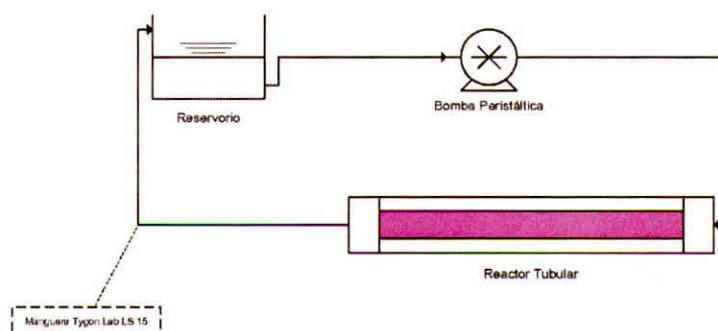
6.2.1 Montaje experimental

Los experimentos se realizaron en un sistema cerrado de recirculación de flujo compuesto por un reservorio con capacidad de 1L y agitación magnética constante, un sistema de bombeo peristáltico ajustado a una velocidad de 270 rpm lo cual proporcionó un caudal aproximado de 450 ml/L y un reactor personalizado de tubos concéntricos en vidrio Pyrex® con volumen útil de 700 ml (Figura 11). Para las conexiones entre equipos se utilizó una manguera termoplástica Tygon® Lab L/S-15 para asegurar la resistencia a los agentes químicos del residuo y minimizar las fugas.

Como fuente de luz ultravioleta se utilizó una lámpara de luz negra ($\lambda=360$ nm) marca General Electric con potencia de 20 W que fue colocada al interior del reactor tubular concéntrico y adaptada a un montaje de terminales sobre una base de madera para resistir el peso combinado del reactor y el fluido y al tiempo proporcionar la corriente eléctrica necesaria para el funcionamiento.

Figura 11. Diagrama de procesos con descripción de equipos para el montaje experimental

Texto mostrado	Descripción	Fabricante	Material	Modelo
Bomba Peristáltica	Bomba Peristáltica	Masterflex	SST	77200-62
Reactor Tubular	Reactor de Tubos concéntricos x 700ml	Siliser	Pyrex	
Reservorio	Beaker x 1l	Brand	Pyrex	





6.2.2 Experimentos exploratorios

Se desarrollaron pruebas controladas como parte de un diseño experimental generado para evaluar el comportamiento de dos variables respuesta (*degradación y mineralización*) con base en cuatro variables de control:

- *Tiempo de retención*: Medido desde el encendido de la lámpara UV, utilizando 1 y 6 horas como niveles bajo y alto respectivamente (Mera, 2007).
- *pH*: Usando como nivel bajo el punto isoeléctrico del catalizador (pH=3.0) y como nivel alto pH=5.0.
- *Concentración de catalizador*: Cantidad de TiO_2 por litro, de acuerdo a lo expuesto por Mera (2007) para la degradación de algunos indicadores químicos se pueden utilizar valores entre 150 y 550 ppm.
- *Concentración de oxidante*: Definido como mililitros de H_2O_2 por litro de muestra, Gil y Molina (2006) usaron en el tratamiento de un efluente compuesto de una industria textil (similar al residuo objetivo) valores entre 0.5 y 2 ml/L con buenos resultados.

6.2.2.1 Diseño de Experimentos

El objetivo de esta etapa radica en conocer la influencia de diversas variables en una o más respuestas manteniendo como meta principal la optimización de estas, según Montgomery (2004), esta es la utilidad esencial de la *metodología de superficies de respuesta (RSM)*, por sus siglas en inglés), un procedimiento estadístico que busca interacciones entre las variables en estudio y determina con mayor precisión la combinación de niveles que produce condiciones óptimas en el proceso (Sakkas, *et al.*, 2009).

Se optó por un diseño experimental de familia factorial que tuviese la capacidad de encontrar efectos cuadráticos y de segundo grado para las variables en estudio, el diseño aceptado es de tipo Box-Behnken (Montgomery, 2004) pues presenta las ventajas de no utilizar los valores extremos de todas las variables en una misma corrida y adicionalmente usa niveles alto, bajo y medio en los experimentos trabajando como un diseño 3^k pero sin requerir tantas corridas experimentales, hay que resaltar que este enfoque es mucho más efectivo en determinar efectos de las variables que el enfoque de variar un factor al tiempo (OFAT según sus siglas en inglés) que es utilizado regularmente (Berthouex y Brown, 2002; Sakkas, *et al.*, 2009).

Por lo anterior se aplicó la RSM con un diseño de experimentos Box-Behnken (Gil y Molina, 2006) para 4 variables (k) y 2 respuestas (*degradación y mineralización*), 3 puntos centrales por bloque (c_o) y 1 replica por experimento a fin de encontrar un óptimo local de tratamiento y mantener la replicabilidad a pesar de la variabilidad en la composición de la mezcla (Figura 12), de esta manera el número de corridas

experimentales por bloque es: $2 \cdot k \cdot (k + 1) + c_o = 27$, incluyendo las replicas el número total de experimentos fueron de $2 \cdot 27 = 54$ (Anexo C).

Figura 12. Atributos del diseño de experimentos seleccionado

Atributos de la Superficie de Respuesta

Clase de diseño: Superficie de Respuesta
Nombre del Diseño: Diseño de Box-Behnken

Diseño Base

Número de factores experimentales: 4
Número de bloques: 2
Número de respuestas: 2
Número de corridas: 54, incluyendo 3 puntos centrales por bloque
Grados de libertad para el error: 33

Factores	Bajo	Alto	Unidades	Continuo
Tiempo	1	6	Horas	Si
pH	3	5		Si
Catalizador	150	550	ppm	Si
Oxidante	0,5	2	ml	Si

Respuestas	Unidades
Degradación	%
Mineralización	%

El Stat Advisor

Ha creado un Diseño de Box-Behnken el cual estudiará los efectos de 4 factores en 54 corridas. El diseño deberá ser corrido en 2 bloques. El orden de los experimentos ha sido completamente aleatorizado. Esto aportará protección contra el efecto de variables ocultas.

Fuente: Statgraphics Centurion XV

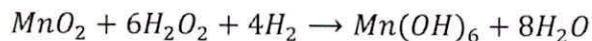
6.2.2.2 Procedimiento

El procedimiento experimental para cada una de las 54 pruebas constó de los siguientes pasos:

- Tomar 1L de residuo homogeneizado por experimento
- Separar 30ml de muestra para determinar valores iniciales de DQO y barrido inicial de espectrofotometría UV-Vis (ver. 6.2.2.3)
- El residuo se mezcla con la dosis de catalizador de acuerdo al diseño de experimentos (Anexo C) y se coloca en condiciones de agitación constante y oscuridad durante 20 minutos a fin de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción en la superficie del catalizador (Gil & Molina, 2006).
- Mientras transcurre el paso anterior se toman los 30ml separados y se monta una prueba de DQO y el barrido inicial de absorbancias (ver. 6.2.2.3).
- Al concluir los 20 minutos en oscuridad se regula el pH del residuo al valor particular para el experimento y se agrega el H₂O₂ (Anexo C), se inicia el bombeo a un caudal constante de 450 ml/min hacia un reactor de tubos concéntricos escala laboratorio.

- Se recircula el residuo durante 2 minutos para normalizar el flujo, posteriormente se enciende la lámpara de luz negra (360 nm) y se inicia el conteo del tiempo de retención.
- Si el experimento está planeado para más de 1 hora se debe hacer una revisión y ajuste de pH cada hora al valor diseñado pues la degradación de compuestos orgánicos puede alterar esta medida, en caso de que el cambio en el pH sea mayor o igual a 0.5 unidades se ajustará usando NaOH o H₂SO₄.

Al concluir el tiempo de residencia del experimento se centrifuga el residuo tratado a 4000 rpm durante 10 min, el sobrenadante se usa para un nuevo barrido de absorbancias y se toma una alícuota de 50 ml que se mezcla mediante agitación magnética con 0.9 gr de Dióxido de Manganeso (MnO₂) para retirar el exceso de peróxido remanente y evitar interferencias con la medida de DQO (Silva, *et al.*, 2008), según la ecuación:



La agitación se mantiene hasta que cese el burbujeo, se centrifuga a 4000 rpm por 10 min para retirar el sedimento y se monta una nueva prueba de DQO.

6.2.2.3 Medición de resultados

El proyecto considera dos variables respuesta:

La *degradación* definida como la disminución de la concentración de los constituyentes orgánicos complejos dentro de la muestra al convertirse en subproductos intermedios o llegando a especies inorgánicas inactivas. La medición de esta variable se realizó a través de espectrofotometría Uv-Vis usando longitudes de onda entre 200 y 800 nm con pasos entre medida de 5 nm, aprovechando la característica común de todas las sustancias colectadas de registrar coloración en ese rango del espectro. Para estos “barridos” de absorbancia se utilizó un espectrofotómetro Uv-Vis marca Genesys 10. El porcentaje de degradación se define como la diferencia de áreas entre las curvas de absorbancia original del residuo y del efluente tratado mediante la ecuación (Gil y Molina, 2006):

$$\% \text{ de Decoloración} = \frac{\sum Aa - \sum Ab}{\sum Aa} \cdot 100$$

La *mineralización*, esta se refiere a la cantidad de material orgánico presente inicialmente en la muestra que se ha convertido finalmente en CO₂, es decir, material que ha sido oxidado completamente. La medición de esta variable se realizó indirectamente a través de la DQO usando el método de reflujo cerrado (APHA, 2002) utilizando un microdigestor WTW CR2200 y la siguiente

configuración: un blanco, un patrón de biftalato de potasio ($DQO_{teo}=200$ mg/L), dos muestras iniciales y dos muestras tratadas (Figura 13).

Figura 13. Prueba de Demanda Química de Oxígeno



La diferencia porcentual entre DQO inicial y final refleja la mineralización de los compuestos según la fórmula:

$$\% \text{ de Mineralización} = \frac{DQO_{in} - DQO_{fin}}{DQO_{in}} \cdot 100$$

6.2.3 Experimentos confirmativos

Se planteó un experimento confirmativo para verificar los resultados obtenidos mediante la RSM y las predicciones respecto a los niveles de degradación y mineralización arrojados. De igual forma, se utilizó esta fase para realizar los análisis cinéticos de la degradación optimizada y verificar el ajuste del proceso con postulados teóricos para procesos fotocatalíticos.

6.2.3.1 Procedimiento

El experimento de confirmación fue realizado de la misma manera que los exploratorios...véase numeral 6.2.2.2..., sin detrimento de lo anterior se utilizan las condiciones optimizadas para la prueba y se agregan los siguientes pasos, orientados a la recolección de datos para el análisis cinético:

- Se toma una muestra de 3 ml en intervalos de tiempo logarítmicos (cada 15 min durante las primeras 2 horas, cada 30 min las siguientes 2 horas, etc...) hasta completar el tiempo óptimo de tratamiento.
- Cada muestra es centrifugada durante 10 min a 4000 rpm para separar el catalizador.
- El sobrenadante es utilizado para un barrido de absorbancias y medir el porcentaje de degradación.

6.2.3.2 Medición de resultados

Se registraron medidas de *degradación* y *mineralización* calculadas según lo consignado en el numeral 6.2.2.3, sin embargo, en busca de obtener la mayor información de las condiciones operativas del proceso optimizado se remiten muestras refrigeradas del residuo inicial y el final del tratamiento al **Laboratorio de Estudios Ambientales** de la Universidad de los Andes (Bogotá, Colombia) para realizar pruebas de HPLC y COT (*Carbono orgánico total*) con el fin de: conocer las sustancias presentes en la muestra al igual que sus concentraciones iniciales, evaluar la diferencia entre los picos antes y después del tratamiento como medida de degradación, evidenciar la aparición de nuevas sustancias (subproductos) y verificar los resultados de la mineralización. Las siguientes condiciones utilizadas para la HPLC fueron tomadas de Mera (2007) por tratarse de sustancias similares:

- Tipo de columna: Chromolith, marca Merck RP-18e, 100 mm (longitud) - 4,6 mm (diámetro)
- Composición de la fase móvil: 30% de Agua y 70% de acetonitrilo
- Flujo: 1 ml/min

6.3 ANÁLISIS DE DATOS

La recolección, tabulación, cálculos y almacenamiento de la información obtenida durante el transcurso de los experimentos fue realizada a través de formatos electrónicos en Excel®, sin embargo, los análisis contemplados en el proyecto requieren el uso de paquetes especializados y amplia revisión bibliográfica. A continuación se hace un recuento de las principales técnicas y manejo de datos utilizados.

6.3.1 Paquetes y métodos estadísticos

Las técnicas estadísticas utilizadas en el proyecto varían desde simples métodos gráficos hasta procedimientos complejos como la RSM, se pueden separar los análisis utilizados por cada fase así:

- *Fase de muestreo*: Estadística descriptiva.
- *Fase de Experimentación*: Diseño de experimentos, metodología de superficie de respuesta, análisis de regresión, análisis de varianza (ANOVA), herramientas de optimización, análisis de deseabilidad, evaluación de múltiples respuestas y comparación de modelos.
- *Análisis cinéticos*: Análisis de regresión.

En vista de lo anterior se optó por el uso de dos paquetes estadísticos para el manejo de información y análisis de datos, estos son: *Statgraphics centurión XV*

por su amplia documentación y capacidad en el área de diseño de experimentos y RSM, y el programa *R* por su mayor flexibilidad, adaptabilidad y herramientas de comparación de modelos.

6.3.2 Metodología de superficies de respuesta

Inicialmente se hace necesario conocer cuales variables (al igual que sus interacciones) poseen un efecto significativo sobre las respuestas y la magnitud de dicho efecto en su comportamiento, para esto se utilizó un ANOVA de las variables de entrada acompañado de un Diagrama de Pareto a través de los cuales pueden identificarse principales fuentes de variación en la respuesta proveniente de las variables utilizando como criterio la evaluación de los p-valores a un intervalo de confianza del 95%, adicionalmente el Diagrama de Pareto permite evaluar de forma simple la naturaleza del efecto sobre la respuesta (efecto positivo o negativo) y los gráficos de efectos principales e interacciones permiten conocer las magnitudes de dichos efectos.

Conocidas las variables e interacciones significativas para el proceso el siguiente paso consiste en ajustar un modelo de regresión a los valores y verificar gráficamente el comportamiento de la respuesta sobre el espacio muestral a fin de identificar patrones importantes y generar hipótesis acerca del proyecto.

Para finalizar el análisis se debe utilizar el modelo ajustado para optimizar los valores de las variables de entrada en busca de maximizar la respuesta esperada del proceso (mayor eficiencia de remoción de contaminantes), para esto se utilizó el *método del ascenso más pronunciado* que empieza ajustando efectos de primer orden entre cada punto del diseño original si la diferencia en la respuesta es alta para dos pruebas, mientras que si la diferencia es baja tratará de ajustar modelos de segundo orden en busca de una curvatura o punto silla que prediga un máximo local (Montgomery, 2004).

Cabe resaltar que este procedimiento debe realizarse tanto para la *degradación* como para la *mineralización* y adicionalmente debe realizarse un análisis similar para optimizar ambas respuestas al tiempo basándose en la función de deseabilidad.

6.3.3 Identificación de modelos matemáticos

Si bien la RSM regresa un modelo matemático adecuado en la mayoría de los casos, deben utilizarse técnicas para verificar el ajuste de dichos modelos contra otros modelos alternativos según postulados teóricos. Esto se realizó utilizando como indicador el coeficiente de regresión R^2 ajustado y como método de contraste el *Criterio de información de Aikake* (AIC, por sus siglas en inglés), este último ha demostrado mayor precisión para modelos no lineales que el tradicional método del R^2 .

Los modelos que registran menor valor de A/C y porcentajes de R^2 ajustado elevados son seleccionados como los de mayor representatividad para el proceso.

6.3.4 Cinética de degradación

Los procesos fotocatalíticos presentan por naturaleza un comportamiento cinético guiado por el mecanismo de Langmuir – Hinshelwood (Smith, 1991) en donde la tasa de cambio en la concentración de una sustancia a través del tiempo depende de una actividad adsorbente sobre un catalizador y una reacción química externa de acuerdo con la ecuación:

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

Donde K representa la constante de equilibrio de adsorción en la superficie del catalizador, k es la constante cinética de la reacción y C es la concentración remanente del contaminante (Gil y Molina, 2006), esta ecuación se linealiza a la forma:

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

Donde utilizando datos experimentales y un análisis de regresión pueden encontrarse las constantes que rigen el comportamiento cinético de la reacción y el ajuste del proceso evaluado a un comportamiento verdaderamente fotocatalítico o si por el contrario la degradación de los contaminantes se debe a otros mecanismos.

6.4 LIMITACIONES DURANTE EL PROYECTO

Las principales limitaciones para la ejecución del proyecto radicaron en la falta de coordinación logística con algunos de los laboratorios pues no cumplieron con las tareas asignadas durante la fase de muestreo y no verificaron que los residuos recogidos cumplieran las condiciones exigidas para el proyecto (solo residuos orgánicos, no agregar residuos sólidos, etc...).

De igual forma se encuentran limitantes técnicas importantes para la realización de proyectos similares pues no se cuenta en la actualidad con equipos especializados como el cromatógrafo HPLC o un medidor de Carbono Orgánico Total (fue necesario recurrir de manera particular a los servicios de otra universidad) o con convenios con entidades que puedan prestar este servicio, una consecuencia de esto fue que a pesar de contar con el apoyo de la Universidad de los Andes las pruebas de HPLC requieren un proceso de estandarización a las condiciones del residuo que requiere tiempo y dedicación no fue posible realizar

por la distancia física de los investigadores, por ende los resultados de la prueba no cumplieron la función prevista en el marco del proyecto (...véase numeral 7.3.1...).

Adicionalmente existe la necesidad imperiosa de un destilador en los laboratorios de ingeniería ambiental pues durante el desarrollo del proyecto (y otros contemporáneos) se presentó escasez de este reactivo necesario casi en todas las pruebas de laboratorio, obligando a los investigadores a recurrir a alternativas como aguas estériles para inyección o aguas desmineralizadas para baterías.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 FASE DE MUESTREO

La actividad de muestreo abarcó los meses de Octubre a Noviembre del año 2009, recogiendo un total de 60,84 L de residuo combinado de los cuales se sustrajo 1.3 L para pruebas de verificación, restando por lo tanto un volumen disponible para pruebas de 59.54 L, en la Figura 14 se muestra el aspecto final del residuo recogido.

Figura 14. Coloración y aspecto del residuo recogido, la coloración azulada es causada por compuestos como el azul de metileno y el cristal violeta.



De las cinco unidades de laboratorio programadas para el muestreo solo los laboratorios de *Calidad del Agua*, *Microbiología* y *Biología* cumplieron a cabalidad con los protocolos definidos para el control de las muestras, el *laboratorio de calidad de aire y suelos* colaboró mucho en el proyecto, sin embargo la naturaleza de las pruebas allí realizadas tiende a generar residuos inorgánicos y muy agresivos (residuos de DQO) que no cumplían los parámetros de la investigación.

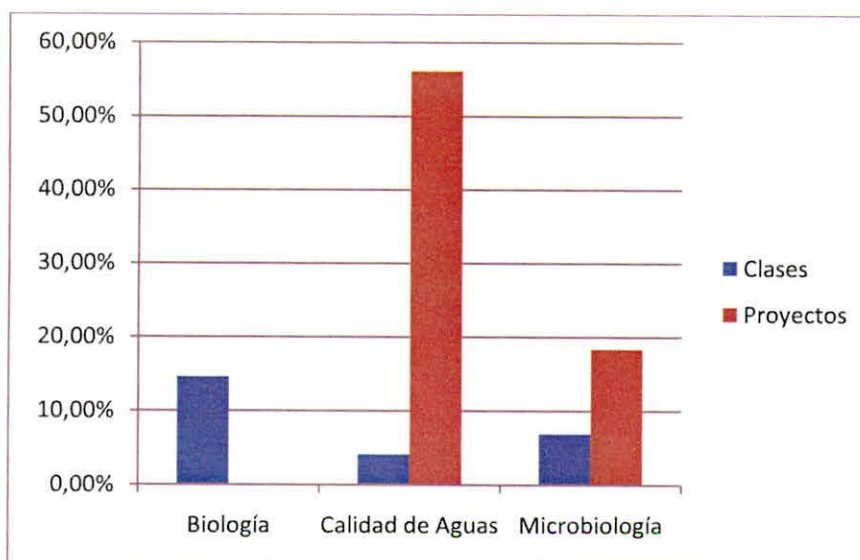
Los aportes volumétricos por parte de cada unidad generadora fueron los siguientes: el laboratorio de calidad de aguas produjo el 60.24%, el laboratorio de microbiología el 25.19% y el laboratorio de biología el 14.57% de los residuos.

Los residuos producidos en el laboratorio de *Calidad de Aguas* corresponden principalmente a la realización de pruebas de dureza (20% v/v) y residuos mixtos (15%), con aportes de pruebas de amonio, acidez y fosfatos (10% c/u), el laboratorio de *Microbiología* por su parte genera gran cantidad de residuos producto del método de tinción de Gram (78.95% v/v) además de algunos residuos

de tinciones especializadas para hongos y bacterias (mixtos, 21.05%), finalmente el laboratorio de *Biología* reporta la totalidad de sus residuos como mixtos, es decir, que no existe una prueba o actividad en particular que sea importante en la generación de desechos.

Un hecho destacable para la gestión de los residuos peligrosos en la institución radica en que casi un 75% de los residuos orgánicos reportados en el presente estudio correspondieron a pruebas llevadas a cabo en el marco de proyectos a cargo de tesis o grupos de investigación avalados (Figura 15) y no durante las clases o prácticas de laboratorio incluidas en los microdiseños (25.54%), esta información es de vital importancia para la renovación y ampliación de estrategias de gestión como el *Plan de manejo de residuos peligrosos (RESPEL) de la Universidad del Magdalena* (GIRPSU, 2008).

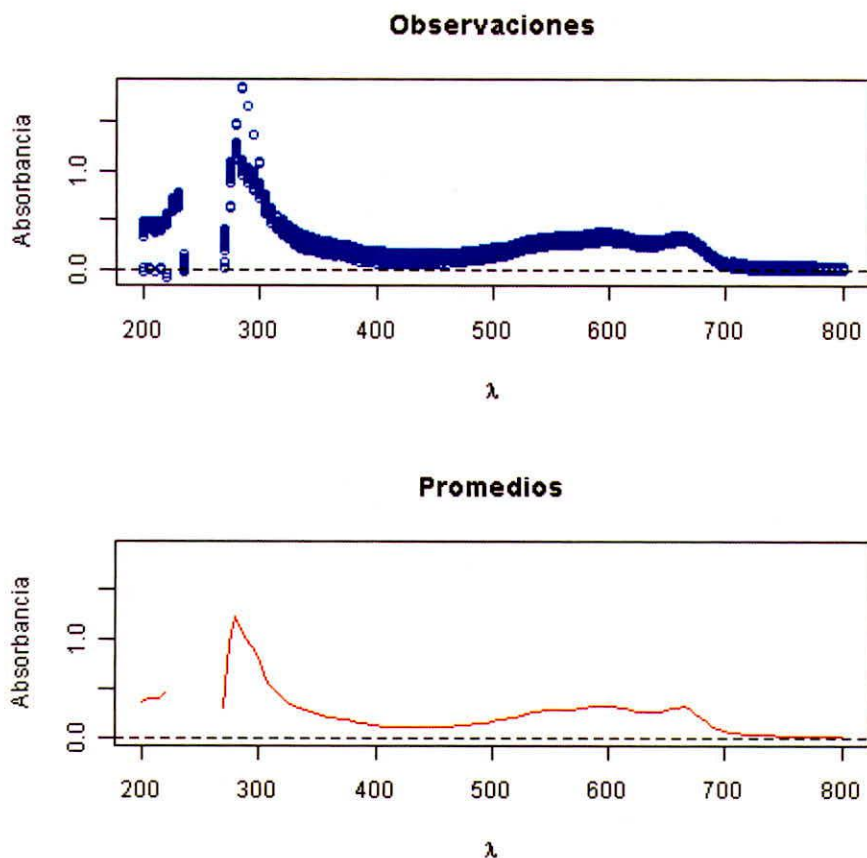
Figura 15. Producción de residuos en cada dependencia evaluada según el tipo de actividad generadora



La composición teórica del residuo almacenado incluye las sustancias indicadoras y tintes utilizados para cada prueba recogida, al igual que los subproductos o complejos que pueden formarse por su combinación. Existen diversas metodologías para determinar los componentes de una mezcla homogénea y un enfoque apropiado para los residuos en estudio debido a su alta coloración y dado que se conocen los componentes agregados en cada muestra es el uso de espectrofotometría Uv-Vis a varias longitudes de onda, pues al conocer los espectros particulares de cada componente reportado se puede utilizar la **Ley de Beer** para calcular las concentraciones particulares en espectros superpuestos o separados (Harris, 2001); la Figura 16 recoge los barridos espectrofotométricos para el residuo (27 muestras).

La caracterización por espectrofotometría es útil en casos donde las sustancias no presenten interacciones al combinarse en el almacenamiento, sin embargo al no poseer un referente teórico sobre mezclas de residuos tan diversos como los recogidos durante el muestreo se planteó un análisis profundo de la mezcla a través de técnicas más especializadas, como es el caso de la HPLC (...véase numeral 7.3.1...).

Figura 16. Espectrofotometría Uv-Vis entre 200 y 800 nm con pasos de 5nm para el residuo recolectado, se nota un pico entre 280 y 350nm correspondiente a compuestos orgánicos simples (Benceno, ácido benzoico) al igual que una sucesión de colinas superpuestas entre 450 y 700nm donde teóricamente se registran la mayoría de los cromóforos colectados.



La Tabla 2 recoge los valores medidos de algunos parámetros físicos y químicos utilizados generalmente para la caracterización de las aguas residuales, el residuo puede definirse como un efluente con pH ácido, alta conductividad, cloruros elevados y baja disponibilidad de oxígeno. Debe resaltarse que la relación DBO5/DQO del residuo es de 0.26 lo cual permite afirmar que es una mezcla poco biodegradable y que requiere de métodos químicos para su tratamiento, más aún, algunos de los analitos presentes en el residuo como el cristal violeta tienen propiedades inhibitorias para la actividad bacteriana reduciendo las posibilidades de un tratamiento biológico convencional.

Tabla 2. Características físicas y químicas del residuo almacenado

Parámetro	Unidad de Medida	Valor registrado
pH	adim	4.73
Temperatura	°C	25.3
Turbiedad	UNT	16.59
Conductividad	mS/cm	>56000*
Cloruros	mg/L	825
Demanda Biológica de Oxígeno	mg/L	65
Oxígeno Disuelto	mg/L	2.6
Demanda Química de Oxígeno	mg/L	248

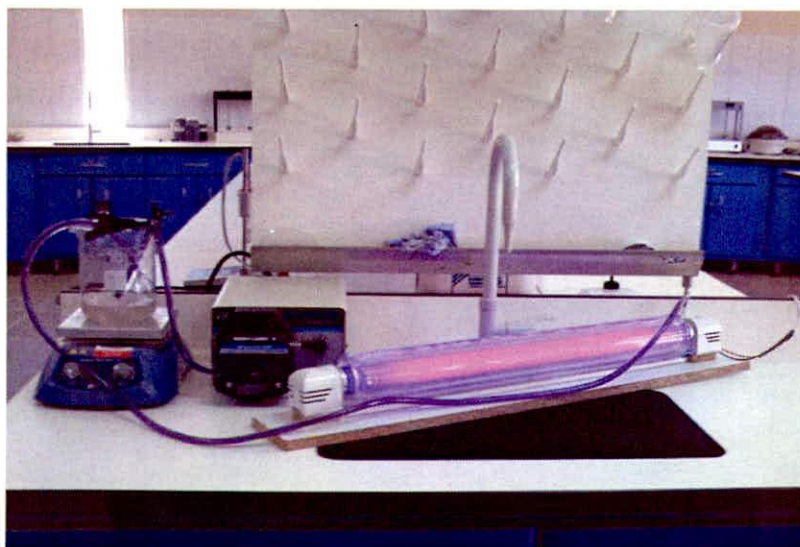
* Reportado como error por alta concentración en el equipo

Un parámetro de importancia para el proceso fotocatalítico es la concentración de cloruros presente en el efluente debido a que estos inhiben el tratamiento al reaccionar con los iones hidroxilo y reducir su disponibilidad en el volumen de control (Blanco, *et al.*, 2001), las altas concentraciones de cloruros registradas en los residuos constituyeron una amenaza importante al proyecto, sin embargo bajo las condiciones de operación utilizadas no representó un problema significativo.

7.2 EXPERIMENTOS EXPLORATORIOS

El análisis de superficies de respuesta fue realizado utilizando *Statgraphics* tanto para el experimento sin replicar (27 corridas) como para el experimento completo (54) pues no se esperaba un efecto de bloques.

Figura 17. Montaje experimental utilizado para el desarrollo de las pruebas, la lámpara no necesita recubrimientos especiales pues su longitud de onda (360 nm) no causa efectos en los ojos o la piel.



7.2.1 Diseño exploratorio sin réplicas

Los resultados de las primeras 27 corridas experimentales (Anexo D) para las dos respuestas se registran a continuación:

Tabla 3. Resultados obtenidos para el primer bloque de experimentos

Id	Tiempo	pH	Catalizador	Oxidante	Degradación	Mineralización
E-1	3.5	4	550	2	52.370	61.55
E-2	1	5	350	1.25	34.775	39.74
E-3	3.5	5	350	0.5	57.815	31.50
E-4	3.5	4	350	1.25	61.788	47.61
E-5	3.5	3	550	1.25	67.877	43.75
E-6	6	5	350	1.25	67.148	40
E-7	3.5	4	550	0.5	59.546	37.5
E-8	3.5	4	150	2	60.089	57.69
E-9	3.5	5	550	1.25	60.090	44.44
E-10	3.5	5	150	1.25	59.202	82.35
E-11	1	4	150	1.25	50.957	36
E-12	3.5	4	350	1.25	65.477	42.31
E-13	3.5	3	350	0.5	69.425	36
E-14	6	4	350	2	80.914	61.9
E-15	1	4	350	2	52.137	58.33
E-16	6	4	550	1.25	75.195	56
E-17	3.5	4	350	1.25	57.770	50
E-18	3.5	4	150	0.5	65.743	40
E-19	3.5	3	150	1.25	67.373	55
E-20	6	3	350	1.25	78.565	58.36
E-21	6	4	350	0.5	76.224	47.76
E-22	3.5	3	350	2	62.358	62.7
E-23	1	4	550	1.25	54.239	63.64
E-24	1	3	350	1.25	51.465	50
E-25	6	4	150	1.25	73.870	45.89
E-26	1	4	350	0.5	52.339	26.09
E-27	3.5	5	350	2	62.978	51.72

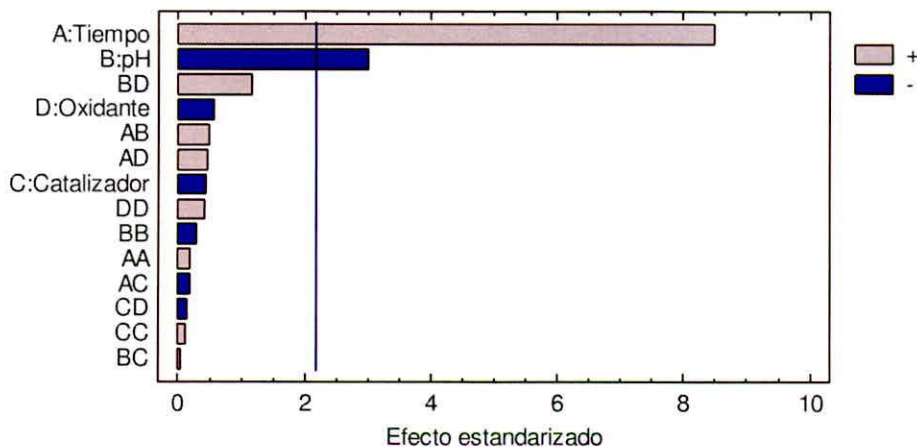
Se observan óptimos locales para la *degradación* en el experimento 14 y para la *mineralización* en el experimento 10, sin embargo la ausencia de una tendencia visible en los datos de mineralización lleva a considerar el óptimo como un dato atípico.

7.2.1.1 Degradación

Se inicia el análisis con una identificación de las variables con efectos significativos sobre el comportamiento de la respuesta, la Figura 18 muestra el diagrama de Pareto para la degradación donde puede observarse que las variables que explican mejor la variabilidad a un nivel del 95% de confianza para esta respuesta son el tiempo de tratamiento (A) y el pH (B), el efecto positivo del tiempo implica que mayores tiempos de tratamiento conllevan mejores degradaciones mientras que el efecto negativo del pH afirma que condiciones ácidas favorecen la degradación de la matriz objetivo.

Los gráficos de efectos principales permiten conocer la magnitud del efecto de las variables significativas, un incremento del tiempo de tratamiento de una a seis horas causa un aumento del 25.95% en la degradación mientras que una reducción del pH de cinco a tres la aumenta un 9.16%.

Figura 18. Diagrama de Pareto estandarizado para la degradación de las primeras 27 corridas



La tabla 4 consigna el análisis de varianza (ANOVA) para la degradación, los p-valores de <0.0001 y 0.0008 respaldan la significancia del tiempo y el pH sobre la degradación.

Tabla 4. Tabla ANOVA para la degradación de los primeros 27 experimentos

Fuente	Suma de Cuadrados	de g.l	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	2028.1	1	2028.1	117.34	0.0000
B:pH	252.588	1	252.588	14.61	0.0008
Error total	414.805	24	17.2836		
Total (corr.)	2695.5	26			

$$R^2 = 84.61\%$$

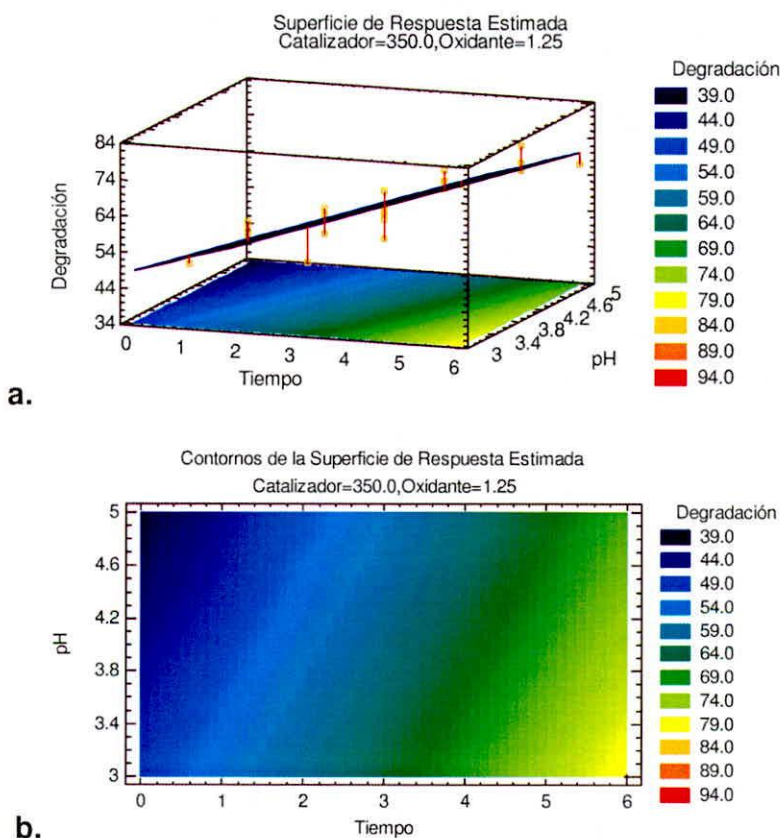
$$R^2 \text{ (ajustada por g.l.)} = 83.33\%$$

Un análisis de regresión múltiple seleccionó el siguiente modelo como el que presenta mayor ajuste a los datos observados:

$$Deg = 5.20013t - 4.58792pH + 62.2893$$

El valor del coeficiente R^2 ajustado anexo a la Tabla 4 indica que el modelo presenta una concordancia con el comportamiento experimental del 83.33%, la Figura 19 muestra la superficie de respuesta generada (un plano ascendente por incluir solo efectos lineales en el modelo).

Figura 19. Superficie de respuesta (a) y grafico de contornos (b) generado por el modelo ajustado para la degradación de los primeros 27 experimentos exploratorios.



Se realiza la optimización mediante RSM con base en el modelo ajustado, obteniendo una posible optimización máxima del 79.73% bajo las condiciones consignadas en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones óptimas para la degradación de los primeros 27 experimentos.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Tiempo	1.0	6.0	6.0
pH	3.0	5.0	3.0
Catalizador	150.0	550.0	350.0
Oxidante	0.5	2.0	1.25

7.2.1.2 Mineralización

Para el caso de la mineralización el diagrama de Pareto (

Figura 20) muestra que la única variable que influye en el proceso es la concentración de agente oxidante (p-valor = 0.0004, Tabla 6), se registró que a dosis más altas de agente oxidante la reducción de la DQO fue mayor, alcanzando mejoras del 22.51% para aumentos de 0.5 a 2 ml/L de H₂O₂.

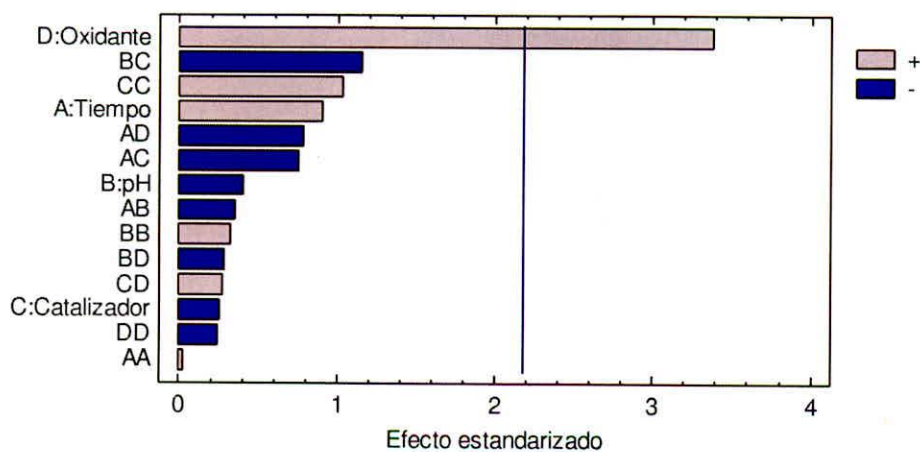
Tabla 6. Tabla ANOVA para la mineralización de los primeros 27 experimentos

Fuente	Suma de Cuadrados	de g.l	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
D:Oxidante	1519.79	1	1519.79	16.39	0.0004
Error total	2317.58	25	92.7033		
Total (corr.)	3837.37	26			

$$R^2 = 39.60\%$$

$$R^2 \text{ (ajustada por g.l.)} = 37.19\%$$

Figura 20. Diagrama de Pareto estandarizado para la mineralización de las primeras 27 observaciones



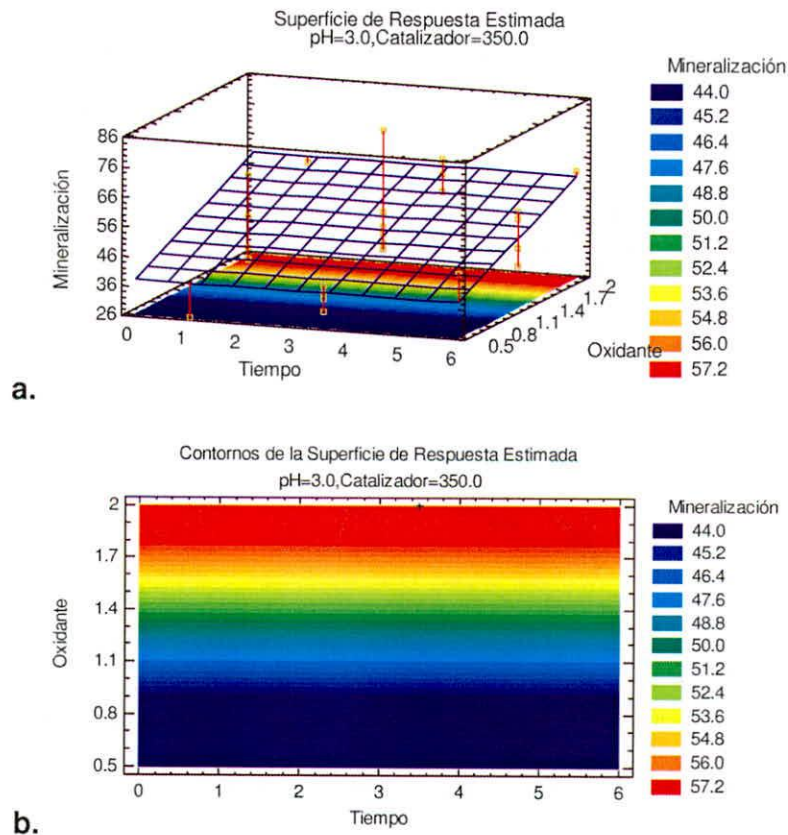
A través del análisis de regresión se seleccionó el siguiente modelo para los datos:

$$\text{Min} = 15.00510x + 30.4227$$

El ajuste del modelo fue muy bajo (R^2 ajustado = 37.19%) demostrando que la prueba de DQO no es una medida adecuada para representar la mineralización de compuestos orgánicos en procesos fotocatalíticos, más aún, la agresividad del método causa que su estandarización sea muy difícil y una de sus debilidades radica en su poca precisión para detectar valores altos de material orgánico. Todo lo anterior revela la necesidad de utilizar metodologías más precisas y confiables como el COT (...véase numeral 7.3.1...).

La Figura 21 muestra la superficie de respuesta (plano ascendente) obtenida con base en el modelo ajustado, los cambios bruscos de valor se deben a la influencia de una única variable en el proceso.

Figura 21. Superficie de respuesta (a) y grafico de contornos (b) para el modelo ajustado de mineralización de los primeros 27 experimentos exploratorios.



La mineralización teóricamente óptima arrojada por la RSM es de 60.43% con las condiciones de la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones óptimas para la mineralización de los primeros 27 experimentos.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Tiempo	1.0	6.0	3.5
pH	3.0	5.0	4.0
Catalizador	150.0	550.0	550.0
Oxidante	0.5	2.0	2.0

7.2.1.3 Optimización de múltiples respuestas

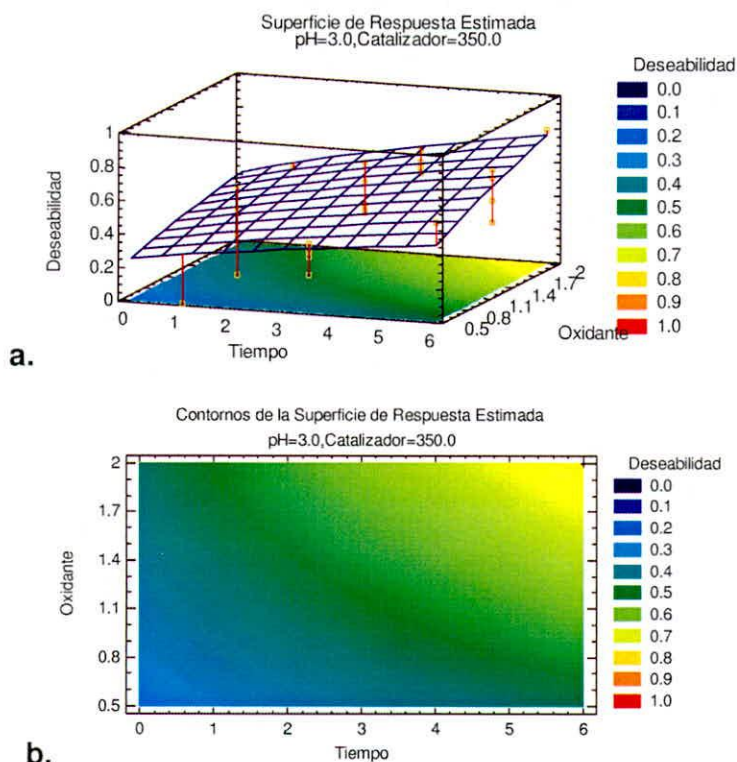
Los objetivos del proyecto incluyen encontrar las condiciones de las variables de entrada para las cuales ambas respuestas se ven optimizadas, como los valores de la Tabla 5 y la Tabla 7 no fueron iguales se requiere un análisis que optimice ambas respuestas al mismo tiempo y encuentre las condiciones aproximadas para que la maximización de una no interfiera con el crecimiento de la otra.

El modulo de diseño de experimentos de *Statgraphics* incluye un análisis de respuestas múltiples que cumple los requerimientos para el proyecto, maximizando ambas respuestas con base en una función de deseabilidad que varía entre 0 y 1 siendo cero las condiciones más desfavorables para el proceso y uno las que maximizan ambas respuestas.

Entre las observaciones suministradas se detectó que el experimento 14 es el que mayor deseabilidad empírica registraba pues poseía valores de degradación y mineralización superiores a los óptimos hallados por los modelos individuales de cada respuesta (se debe tener en cuenta que pudo deberse a errores de medición), la deseabilidad calculada por el programa para esa observación fue de 0.7308.

La Figura 22 muestra gráficamente el comportamiento de la función de deseabilidad usando como ejes las variables más significantes individualmente para cada respuesta (tiempo y oxidante), se observa que mayores valores de estas generan condiciones más deseables del proceso.

Figura 22. Función de deseabilidad para la optimización de las dos variables respuesta con base en los primeros 27 experimentos. a.) Superficie de respuesta, b.) Gráfico de contornos.



Las mejores condiciones del proceso pueden hallarse de una forma similar a la RSM pero basándose en la función de deseabilidad, las condiciones encontradas se recogen en la Tabla 8 obteniendo una deseabilidad de 0.7711 y manteniendo las predicciones individuales de 79.73% para la degradación y 60.43% para la mineralización.

Tabla 8. Condiciones óptimas para ambas respuestas con base en los primeros 27 experimentos

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Tiempo	1.0	6.0	6.0
pH	3.0	5.0	3.00008
Catalizador	150.0	550.0	242.336
Oxidante	0.5	2.0	2.0

7.2.2 Diseño exploratorio completo

El diseño exploratorio completo constó de 54 experimentos, los primeros 27(...véase Tabla 3...) constituyen el primer bloque de pruebas mientras que las otras 27 observaciones (Tabla 9) son réplicas del bloque uno y constituyen el bloque dos. Se debe comparar tanto el análisis realizado con las pruebas del

bloque uno como con el diseño completo pues puede presentarse un aumento del error por el mayor número de observaciones.

Tabla 9. Resultados obtenidos para el segundo bloque de experimentos

Id	Tiempo	pH	Catalizador	Oxidante	Degradación	Mineralización
E-28	3.5	4	550	2	51.51	61.37
E-29	1	5	350	1.25	34.95	39.37
E-30	3.5	5	350	0.5	57.52	30.98
E-31	3.5	4	350	1.25	61.48	47.36
E-32	3.5	3	550	1.25	68.15	43.19
E-33	6	5	350	1.25	66.95	39.57
E-34	3.5	4	550	0.5	60	37.57
E-35	3.5	4	150	2	60.11	56.64
E-36	3.5	5	550	1.25	60.94	43.39
E-37	3.5	5	150	1.25	58.94	82.28
E-38	1	4	150	1.25	51.22	35.69
E-39	3.5	4	350	1.25	64.96	41.7
E-40	3.5	3	350	0.5	68.65	36.64
E-41	6	4	350	2	81.78	61.67
E-42	1	4	350	2	52.4	57.02
E-43	6	4	550	1.25	74.54	56.21
E-44	3.5	4	350	1.25	57.63	49.49
E-45	3.5	4	150	0.5	65.53	39.38
E-46	3.5	3	150	1.25	66.73	54.72
E-47	6	3	350	1.25	79.18	57.05
E-48	6	4	350	0.5	75.6	47.59
E-49	3.5	3	350	2	61.76	62.79
E-50	1	4	550	1.25	54.34	64.18
E-51	1	3	350	1.25	51.2	49.88
E-52	6	4	150	1.25	74.79	44.97
E-53	1	4	350	0.5	52.68	25.67
E-54	3.5	5	350	2	63.41	52.45

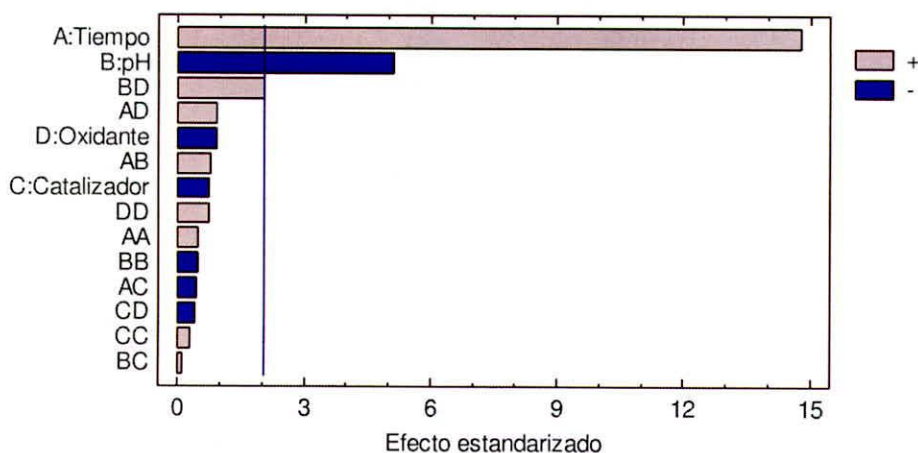
7.2.2.1 Degradación

El numeral 7.2.1.1 demostró que la degradación de los compuestos orgánicos presentes en la muestra dependía fuertemente de las variables tiempo y pH, al aumentar el diseño el nuevo diagrama de Pareto (Figura 23) revela que además de estos parámetros parece existir una relación significativamente positiva entre los valores de pH y de agente oxidante (H_2O_2) lo cual, dado que el apartado

7.2.1.2 reveló que la dosis de oxidante es significativa para la mineralización, favorece la compenetración entre las condiciones óptimas de las dos respuestas.

El aumento de observaciones en el diseño no generó cambios en las magnitudes observadas para los efectos de cada variable sobre la respuesta (Figura 24), esto ratifica la solidez de la técnica de medida y los resultados obtenidos en el primer bloque.

Figura 23. Diagrama de Pareto estandarizado para la degradación del diseño completo



El gráfico de interacciones (Figura 24) permite observar los efectos de cada una de las variables (pH y oxidante) sobre la degradación e inter-variables, al parecer existe un efecto contrario del oxidante sobre la respuesta con base en el pH utilizado.

El análisis de varianza (Tabla 10) y los resultados del primer bloque permiten concluir que tanto el tiempo como el pH son factores decisivos para la degradación fotocatalítica del residuo objetivo ($p = <0.0001$), sin embargo la nueva interacción debe ser aceptada con cierta precaución pues a pesar de ser significativa ($p = 0.03$) su valor es ciertamente más alto que los demás parámetros.

Figura 24. Gráfico de efectos principales (a) y de interacciones (b), nótese el cambio más pronunciado en la degradación con respecto al pH cuando los niveles de oxidante son bajos.

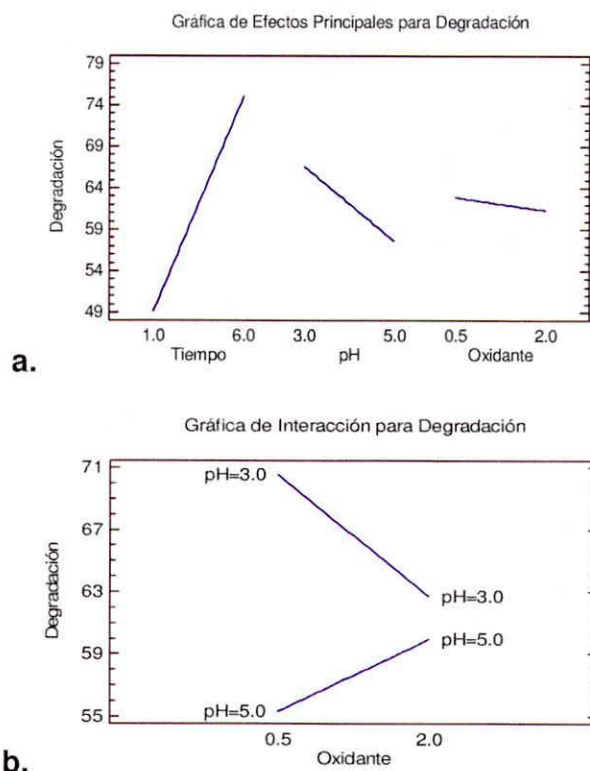


Tabla 10. Tabla ANOVA para la degradación del diseño completo

Fuente	Suma de Cuadrados	g.l	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	4057.4	1	4057.4	257.47	0.0000
B:pH	486.135	1	486.135	30.85	0.0000
D:Oxidante	15.4497	1	15.4497	0.98	0.3270
BD	78.1875	1	78.1875	4.96	0.0305
Error total	772.181	49	15.7588		
Total (corr.)	5409.36	53			

$$R^2 = 85.73\%$$

$$R^2 \text{ (ajustada por g.l.)} = 84.56\%$$

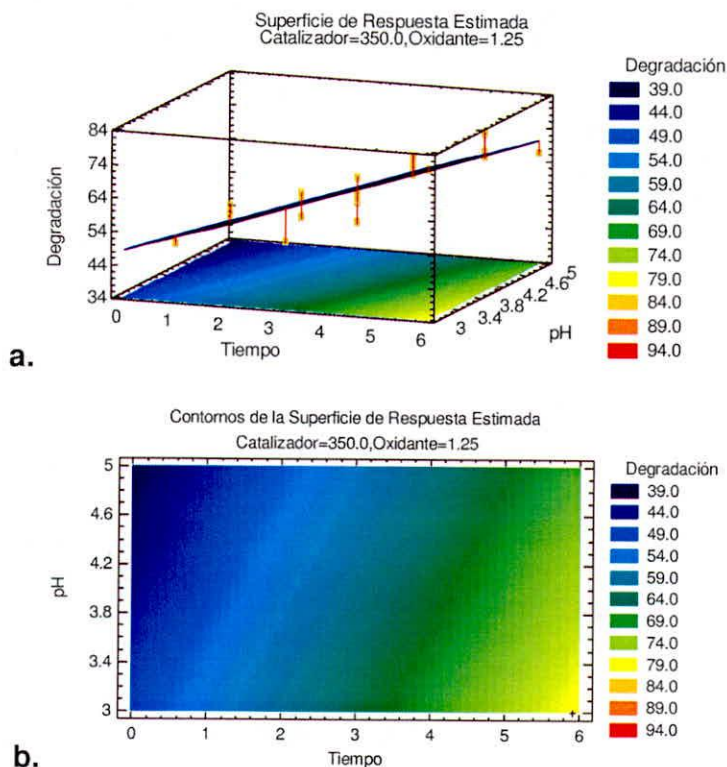
Un análisis de regresión múltiple seleccionó el siguiente modelo como el que presenta mayor ajuste a los datos observados:

$$Deg = 5.2009t - 9.71104pH - 17.74310x + 4.16833 * pH * Ox + 84.1019$$

El modelo incluye necesariamente un término para la variable *oxidante* a pesar que la tabla ANOVA no registra significancia estadística para ella, lo anterior

porque se encuentra vinculada a una interacción significativa (...véase numeral 7.4 ...). La nueva superficie de respuesta (Figura 25) muestra un comportamiento muy similar a la encontrada para el primer bloque, sin embargo la interacción genera una curvatura que aumenta los valores de degradación modelados.

Figura 25. Superficie de respuesta (a) y gráfico de contornos (b) generado por el modelo ajustado para la degradación del diseño completo.



El proceso de optimización arroja una posible degradación de 83.09% bajo las condiciones de la Tabla 11, este valor es mayor que el arrojado por las observaciones del Bloque 1 pero puede tomarse como verdadera por el mayor ajuste del modelo (R^2 ajustado = 84.56%).

Tabla 11. Condiciones óptimas de la degradación para el diseño completo

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Tiempo	1.0	6.0	5.91039
pH	3.0	5.0	3.0
Catalizador	150.0	550.0	519.998
Oxidante	0.5	2.0	0.5

7.2.2.2 Mineralización

Así como la degradación, el aumento del diseño reveló una interacción significativa para la mineralización. El efecto de la variable oxidante sobre la respuesta siguió siendo el más importante ($p = <0.0001$) aunque la magnitud del mismo se vio influida por el aumento en el número de observaciones pasando de 22.51% en el primer bloque a 22.42% en el diseño completo, esto reafirma la prevención anterior respecto al uso de la demanda química de oxígeno como método de medición de la respuesta pues refleja una aleatoriedad en los datos colectados.

Tabla 12. Tabla ANOVA para la mineralización del diseño completo

Fuente	Suma de Cuadrados	g.l	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
B:pH	43.4435	1	43.4435	0.50	0.4834
C:Catalizador	13.2314	1	13.2314	0.15	0.6984
D:Oxidante	3018.41	1	3018.41	34.65	0.0000
BC	364.77	1	364.77	4.19	0.0461
Error total	4268.28	49	87.1077		
Total (corr.)	7708.13	53			

$$R^2 = 44.63\%$$

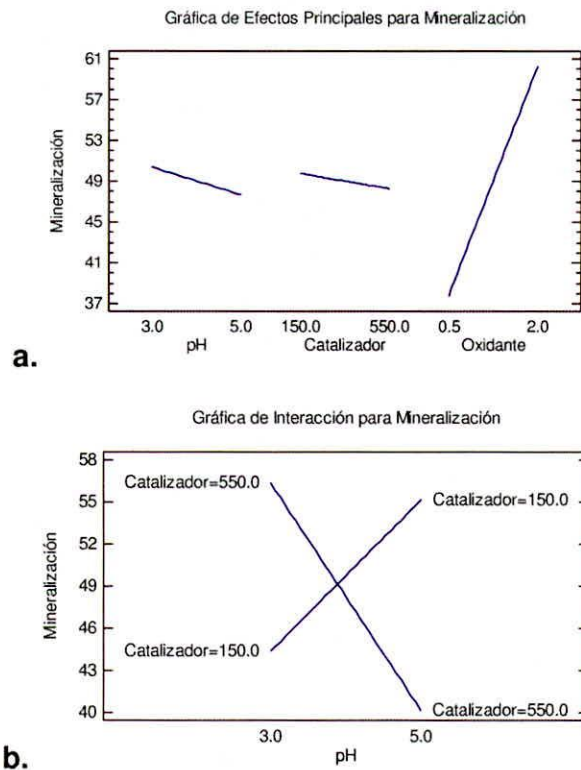
$$R^2 \text{ (ajustada por g.l.)} = 40.1\%$$

La influencia de la interacción entre pH y catalizador (TiO_2) demostró significancia estadística sobre la mineralización total de los compuestos y su comportamiento puede observarse en la Figura 26, el análisis gráfico nos indica que las dosis altas de catalizador (550 ppm) generan un aumento de la mineralización en condiciones isoeléctricas ($\text{pH} = 3.0$) mientras que dosis bajas (150 ppm) mejoran la eficiencia del proceso en $\text{pH} = 5.0$, dado que el análisis de degradación señala el nivel bajo de pH como mejores condiciones y teóricamente el proceso suele mejorar en entornos isoeléctricos se concluye que es de mayor interés el nivel alto del catalizador.

El modelo ajustado para los datos fue:

$$\text{Min} = 10.4715\text{pH} + 0.131337\text{Cat} + 14.95280x - 0.0337625 * \text{pH} * \text{Cat} - 10.2654$$

Figura 26. Grafico de efectos principales (a) y de interacciones (b) para la mineralización del diseño final.



A pesar que el ajuste del modelo (R^2 ajustado = 40.1%) mejoró con base al reportado para los primeros 27 experimentos (R^2 ajustado = 37.19%), su valor siguió siendo bastante bajo.

La nueva superficie de respuesta (Figura 27) muestra una influencia importante del pH en la inclinación del plano debido a la interacción significativa de este con el catalizador.

La mineralización teóricamente óptima arrojada por la RSM es de 67.58% con las condiciones de la Tabla 13.

Figura 27. Superficie de respuesta (a) y grafico de contornos (b) para el modelo ajustado de mineralización del diseño completo.

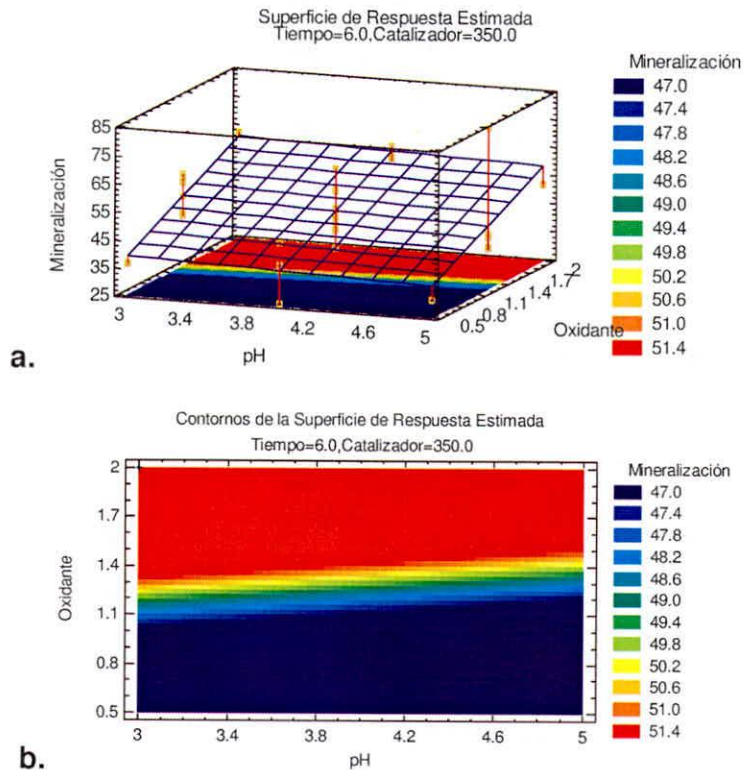


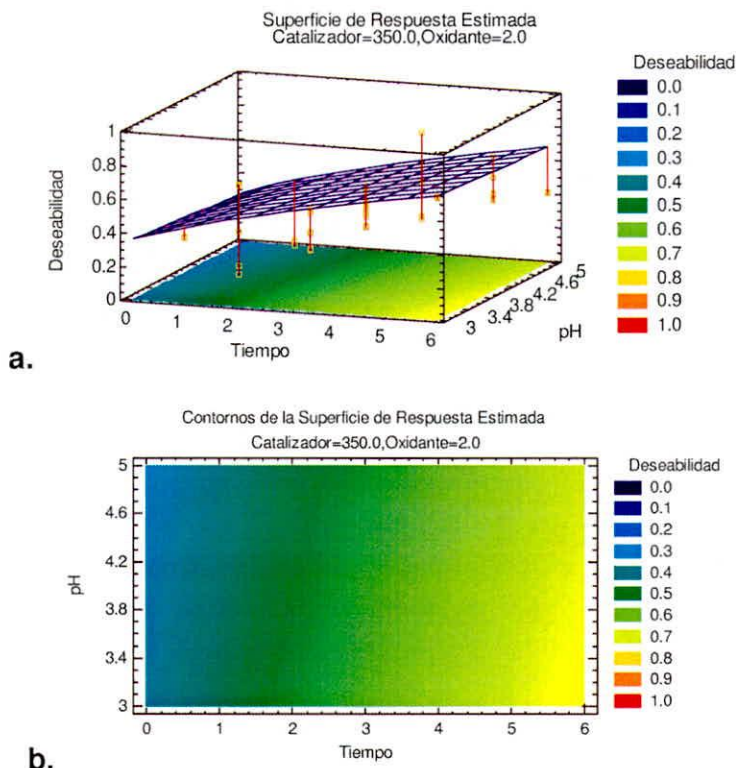
Tabla 13. Condiciones óptimas para la mineralización del diseño completo.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Tiempo	1.0	6.0	3.44011
pH	3.0	5.0	3.0
Catalizador	150.0	550.0	549.959
Oxidante	0.5	2.0	1.99997

7.2.2.3 Optimización de múltiples respuestas

De las 54 observaciones registradas finalmente, el experimento 14 sigue presentando la mayor deseabilidad para la maximización conjunta de las dos respuestas. La superficie respuesta de la Figura 28 muestra la deseabilidad en función del tiempo y el pH pues este último forma parte de las influencias significativas para ambas variables según el diseño completo.

Figura 28. Función de deseabilidad conjunta de las respuestas para el diseño completo. a.) Superficie de respuesta, b.) Gráfico de contornos.



El programa arrojó un máximo de deseabilidad de 0.74 con las condiciones de la Tabla 14 pero usando 343.09 ppm como mejor dosis de catalizador, dado que el gráfico de interacciones para la mineralización demuestra que a pH = 3.0, valores de catalizador altos tienen mucha mejor respuesta se decidió modificar las condiciones a 550 ppm con lo que la función de deseabilidad mejoró a 0.791 con un aumento insignificante de reactivo. Las condiciones de la Tabla 14 teóricamente logran una degradación de 75.79% y una mineralización del 67.32%, los mejores valores obtenidos durante la experimentación y por ende las condiciones que se utilizan en el experimento de confirmación.

Tabla 14. Condiciones óptimas de tratamiento para el diseño completo.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Tiempo	1.0	6.0	6.0
pH	3.0	5.0	3.0
Catalizador	150.0	550.0	550.0
Oxidante	0.5	2.0	1.98239

7.3 EXPERIMENTOS CONFIRMATORIOS

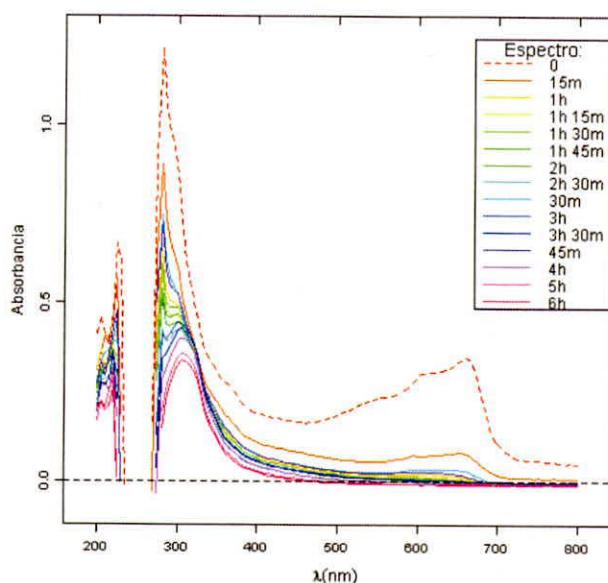
Los experimentos de confirmación buscan verificar en la realidad los tratamientos óptimos teóricos hallados mediante el análisis estadístico y la RSM de los datos exploratorios. En la Tabla 15 se recoge el progreso de la degradación durante el tratamiento en una escala de tiempo logarítmica, se puede observar que durante los primeros 15 minutos de tratamiento se retira aproximadamente el 49% de los contaminantes orgánicos originales.

Tabla 15. Evolución de la degradación con respecto al tiempo bajo condiciones optimizadas

Tiempo (min)	% de Degradación	% de concentración remanente
0	0	100
15	48.803	51.197
30	62.360	37.640
45	62.874	37.126
60	65.204	34.796
75	68.462	31.538
90	67.694	32.306
105	71.049	28.951
120	70.172	29.828
150	75.334	24.666
180	71.396	28.604
210	73.361	26.639
240	77.286	22.714
300	82.016	17.984
360	84.074	15.926

De la Tabla 15 se puede destacar que entre el final de la hora 1 y el inicio de la hora 3 de tratamiento se presentan aumentos y descensos de la degradación, esto indica que en ese periodo se encuentran reaccionando subproductos derivados de la ruptura de los compuestos contenidos en el desecho original los cuales se presentan y desaparecen siguiendo las cadenas de reacción particulares para cada estructura, posteriormente se estabiliza en una tendencia ascendente hasta alcanzar una degradación final de 84.07% la cual es más alta que la predicha por el modelo en la sección anterior.

Figura 29. Espectros de absorbancia entre 200 y 800 nm para diferentes tiempos de tratamiento.



La Figura 29 muestra los espectros de absorbancia medidos para cada intervalo de tiempo, se observa que después de los primeros 15 minutos se ha degradado la mayor parte de compuestos que registran absorbancia en el espectro visible (todos los colorantes estudiados), sin embargo se hacen necesarias más de 3 horas de tratamiento para ver una reducción significativa de las señales en el espectro UV, lo anterior indica que los derivados que alteran los niveles de degradación entre las horas 1 y 3 son producidos posiblemente la ruptura de compuestos derivados del benceno o ácido benzoico que fueron reportados durante el muestreo o algunos derivados de cadena lineal producto de la degradación de los tintes e indicadores que aún son susceptibles de conversión.

Como ya fue reportado, se obtuvo una degradación superior a la esperada por las predicciones del modelo matemático, por otro lado el valor obtenido para la mineralización (62.14%) no alcanza el esperado teóricamente, esto hace necesaria una revisión de los modelos matemáticos disponibles y verificar con métodos más precisos cual de los optimizados en el numeral 7.2.2 son los más ajustados a la realidad del proceso.

7.3.1 HPLC y COT

Los estándares internacionales para la evaluación y control de tratamientos fotocatalíticos en contaminantes orgánicos exigen el uso de técnicas de medición especializadas en busca de apoyar la identificación de subproductos y errores experimentales durante la calibración del proceso, las pruebas de HPLC y COT han sido estandarizadas por la comunidad científica para la medición precisa de la degradación y mineralización respectivamente.

En vista de lo anterior, se enviaron muestras de 100 ml del residuo y el experimento confirmatorio a la Universidad de los Andes (Laboratorio de Estudios Ambientales) para la verificación de los resultados encontrados durante el proyecto mediante las técnicas antes citadas, los resultados enviados pueden consultarse en el Anexo E.

A través de la técnica HPLC se esperaba identificar una serie de picos correspondientes a los diversos compuestos presentes en el residuo original, posteriormente al analizar el tratamiento esperaba notarse una disminución en los picos iniciales (degradación) y la aparición de algunas nuevas señales correspondientes a subproductos del proceso y posteriormente identificar esos subproductos (si existiesen).

Figura 30. Medidores de HPLC y COT del Laboratorio de Estudios Ambientales de la Universidad de los Andes.



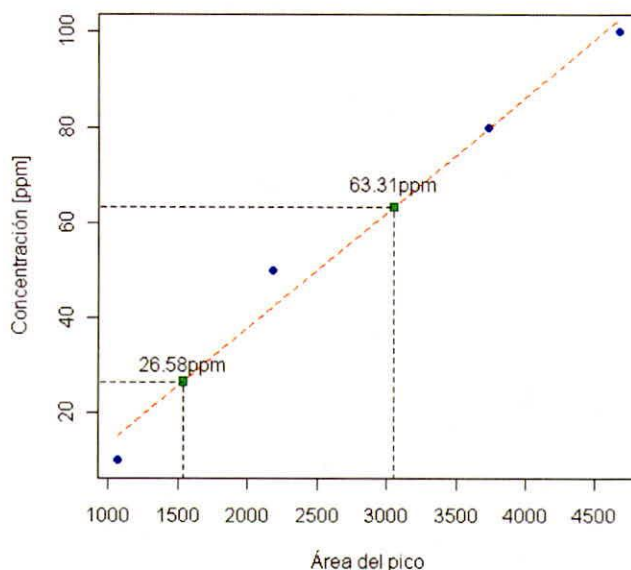
Como fue mencionado en el apartado sobre limitaciones del proyecto (numeral 6.4) las pruebas de HPLC requieren una dedicación de tiempo importante para ajustar las variables de la prueba (columna, longitud de medición, fase móvil) a las condiciones de la muestra a evaluar.

Los resultados obtenidos corresponden a condiciones utilizadas por Mera (2007) aplicadas a las muestras, a diferencia de lo esperado se obtuvo un único pico de medida (error en la resolución) cuyos valores de señal para el tiempo de retención al pico en ambas muestras (1.486 y 1.409) no son significativamente diferentes y no permiten identificar los compuestos que se encuentran en la muestra, sin embargo el cambio en la lectura UV del equipo demuestra la transformación de los residuos lo cual apoya los resultados de la espectrofotometría y el cambio visible en las muestras, según los investigadores del laboratorio asociado la falta de resolución de los picos y por tanto la no identificación de las sustancias puede

deberse a ineficiencias en los diluyentes de fase móvil lo cual requiere varias pruebas de ensayo y error para encontrar el que mejor se adapte. Por razones técnicas y de logística la realización de estas pruebas a la distancia es inviable durante la presente investigación.

Las medidas de COT revelan una mineralización real del 58.02% al pasar de 63.31 ppm en el residuo original a 26.58 ppm luego del tratamiento optimizado, la Figura 31 muestra la curva de calibración utilizada. El valor real de mineralización es menor que el expresado en términos de la DQO y mucho menor que la predicción del modelo ajustado, sin embargo la variación con respecto al método de DQO no es tanta como la esperada por todos los inconvenientes de estandarización.

Figura 31. Curva de calibración para el medidor de COT, los puntos azules representan los valores de diferentes concentraciones del patrón de biftalato mientras que los verdes indican las muestras enviadas.



7.4 VALIDACIÓN DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS

El experimento de confirmación demostró que a pesar de haber logrado respuestas satisfactorias para los porcentajes de degradación y mineralización bajo las condiciones óptimas, no se cumplieron adecuadamente las predicciones dadas por el modelo de deseabilidad de para múltiples respuestas, esto genera dudas respecto a la validez del modelo aceptado por el diseño experimental completo.



Durante el análisis de exploración se determinaron dos modelos apropiados para cada respuesta, estos fueron:

$$Deg = \beta_1 t + \beta_2 pH + e$$

$$Deg = \beta_1 t + \beta_2 pH + \beta_3 Ox + \beta_4 * pH * Ox + e$$

$$Min = \beta_1 Ox + e$$

$$Min = \beta_1 pH + \beta_2 Cat + \beta_3 Ox + \beta_4 * pH * Cat + e$$

El procedimiento más común para verificar la validez de un modelo respecto a otro es comparar los valores de sus coeficientes de determinación (R^2), sin embargo es conocido que este valor no es del todo apropiado ya que se deja influir del tamaño de la muestra, el coeficiente R^2 ajustado es más apropiado para la comparación de modelos.

La verificación de los cuatro modelos aparentes se realizó mediante los métodos tradicionales y el criterio de información de Aikake (AIC) el cual permite validar modelos complejos de forma segura, los resultados se registran en la Tabla 16.

Tabla 16. Validación de modelos matemáticos para las variables respuesta, los valores en negrita corresponden a los modelos seleccionados.

Modelo	R^2	R^2 aj	AIC
<i>Deg = 5.2009t - 4.5006pH + 61.9230</i>	0.840	0.834	311.07
<i>Deg = 5.2009t - 9.7110pH - 17.7431Ox + 4.1683 * pH * Ox + 84.1019</i>	0.857	0.846	308.898
<i>Min = 14.9530x + 30.321</i>	0.392	0.380	400.309
<i>Min = 10.4715pH + 0.1313Cat + 14.9528Ox - 0.0338 * pH * Cat - 10.2654</i>	0.446	0.401	401.224

Los resultados de la validación indican que para la degradación el modelo más complejo (AIC más bajo) se ajusta mejor a los datos experimentales mientras que para la mineralización el modelo más simple se comporta mejor.

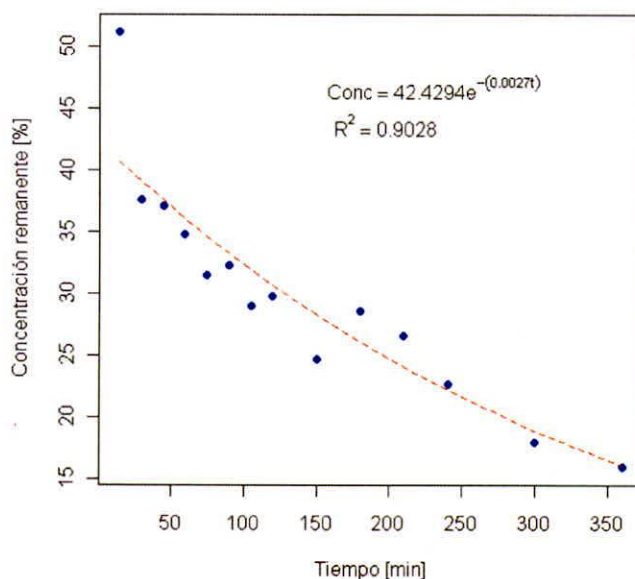
Los valores predichos para degradación y mineralización por estos modelos fueron de 75.69 y 60.22% respectivamente, se nota un mayor ajuste para el valor previsto de mineralización al resultado del experimento confirmatorio a pesar del bajo R^2 reportado.

7.5 CINÉTICA DEL PROCESO

En el numeral 6.3.4 se explica que un proceso que se ajuste a los mecanismos fotocatalíticos debe tener un comportamiento similar a la ecuación de Langmuir – Hinshenlwood (L-H) lo cual se verifica por métodos gráficos.

La Figura 32 muestra el comportamiento de la concentración remanente de los contaminantes (definida como $100 - \% \text{ de degradación}$) para cada intervalo de tiempo, se observa que el mecanismo se ajusta a un modelo exponencial negativo.

Figura 32. Comportamiento de la concentración con respecto al tiempo de tratamiento en condiciones óptimas, la línea punteada corresponde a un modelo exponencial ajustado.



Para determinar la cinética se adoptó una concentración inicial del 100% para el sustrato en estudio (mezcla de residuos) y se realiza una aproximación matemática a la tasa de cambio de la concentración respecto al tiempo $\left(\frac{dC}{dt}\right)$ a través de la derivada de la ecuación que rige el modelo exponencial ajustado en la Figura 32:

$$C = 42.4294e^{-0.0027t}$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{42.4294}{0.0027}(-0.0027e^{-0.0027t})$$

$$\frac{dC}{dt} = -15714.5926e^{-0.0027t}$$

Finalmente se graficó la tasa de cambio (de cada intervalo de tiempo) contra el inverso de la concentración remanente del residuo y se ajustó un modelo lineal a los datos con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9376$ (Figura 33).

Figura 33. Comprobación gráfica del modelo de Langmuir – Hinshenlwood

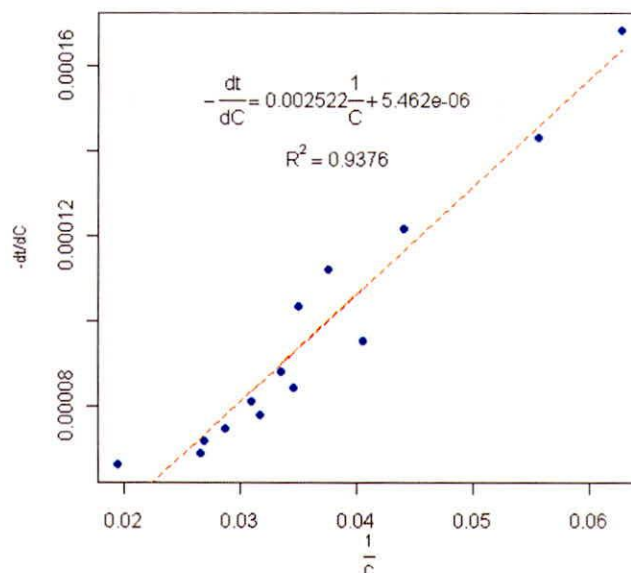


Tabla 17. Constantes cinéticas calculadas para el proceso fotocatalítico en estudio

Parámetro	Valor
Constante de adsorción del sustrato en el catalizador (K)	0.002
Constante cinética de la reacción (k)	183088.762

Los coeficientes de la regresión fueron comparados con las ecuaciones del modelo L-H...véase página 49...despejando las constantes recogidas en la Tabla 17, se observa que la constante cinética de la reacción es mucho más alta que la constante de adsorción lo cual según Gil (2005) indica que el mecanismo que rige la degradación de los compuestos es la velocidad de adsorción de estos sobre el catalizador activado (vehículo directo) y no su velocidad particular de reacción con los iones hidroxilo (vehículo indirecto), por lo anterior es necesario mantener buenas condiciones de almacenamiento y pureza del catalizador de forma que se disponga de suficientes sitios fotoactivos en su superficie.

7.6 RESULTADOS ADICIONALES: TRATAMIENTO BIOLÓGICO

Desde el mes de Noviembre de 2009 (Fase de muestreo) hasta el mes de Enero se presentó un fenómeno interesante en el tanque de almacenamiento del residuo, a pesar de las condiciones adversas del residuo (pH ácido, poco oxígeno disuelto,

gran cantidad de compuestos tóxicos) se observó el crecimiento de una cepa de hongo en la superficie de la lámina de agua (Figura 34). Dado que los niveles de DBO del residuo son bastante bajos se puede predecir que la actividad microbiana en estos residuos no es muy alta, probablemente por la presencia de colorantes bactericidas como el cristal violeta, el crecimiento de este hongo proporciona bases para considerar un tratamiento biológico alternativo para estos residuos utilizando cepas similares.

Figura 34. Crecimiento de un hongo (Género: *Penicillium*) en la superficie del residuo almacenado, nótese una colonia bien definida en la parte inferior derecha del tanque.



El hongo fue identificado en un apoyo por estudiantes de la Universidad Popular del Cesar como una cepa rara del género *Penicillium* que según su evaluación no debería crecer en las condiciones mencionadas, el hongo generaba una biopelícula sobre toda la superficie del tanque con un periodo de restauración de 3 días cuando era retirada, colonias circulares con vellosidades evidentes y color pardo – blancuzco.

Se realizó un experimento sencillo para evaluar la tasa de crecimiento del organismo, encontrando una generación de 112.16 mg/d de biomasa en peso seco hasta cubrir la superficie, según información de los docentes de la Universidad del Cesar podía estar usando compuestos orgánicos complejos de los presentes en el residuo como fuente de carbono dado las condiciones anaerobias y de oscuridad en las que crecía. El organismo desapareció con el transcurrir de los experimentos, posiblemente por la oxigenación continua que recibía el tanque durante la toma de muestras y la homogenización.

7.7 RESULTADOS ADICIONALES: AVANCES EN LA LÍNEA DE INVESTIGACIÓN Y CONSOLIDACIÓN DE UN CONVENIO DE APOYO ENTRE GRUPOS DE INVESTIGACIÓN

Como parte del desarrollo del proyecto se concretó una alianza estratégica entre el grupo de investigación GIRPSU y el grupo PROXAR de la Universidad de los Andes dirigido por el Dr. Víctor Sarria, esta asociación está encaminada a la cooperación mutua y fortalecimiento del grupo de la Universidad del Magdalena por parte de la comunidad científica nacional que ha trabajado en el tema de la degradación de contaminantes mediante procesos de oxidación avanzada desde hace varios años.

En el marco de esta alianza se presentó la asesoría del Dr. Sarria durante la presente investigación así como el préstamo de las instalaciones y equipos de la Universidad de los Andes para los análisis de HPLC y COT.

La línea de *Fotocatálisis* del grupo de investigación GIRPSU adquirió en la presente investigación equipos y reactivos que permitirán el desarrollo de nuevos proyectos de investigación en la materia (actualmente 2 en proceso de aval) e incentivará la apertura de nuevas perspectivas de investigación en el programa, alejadas de las líneas tradicionales que se vienen trabajando desde su creación. La experiencia adquirida por los autores en el desarrollo de las pruebas y análisis de información influirá en el apoyo de los estudiantes que se vinculen a próximos proyectos en esta rama, sirviendo así como multiplicadores de nuevos conocimientos y fomentando el enriquecimiento académico del programa.

8. CONCLUSIONES

8.1 EVALUACIÓN DE LOS RESIDUOS

La información recolectada durante el proyecto solo corresponde a una fracción de los residuos orgánicos provenientes de parte de los laboratorios de la institución, se hacen necesarios estudios más precisos encaminados a determinar la producción individual de todos los laboratorios con el fin de actualizar los datos del plan de manejo de residuos peligrosos de la institución.

La generación promedio de residuos con contenidos de algún colorante orgánico fue de aproximadamente 5.84 L/mes siendo el Laboratorio de calidad de aguas el que mayor producción registra (10.55 L/mes), en contraste, el Laboratorio de biología entregó los menores volúmenes (2.55 L/mes). Se observó que la mayor parte de la producción de los residuos mencionados proviene de proyectos de investigación particulares y no del desarrollo de clases o prácticas académicas por parte de las facultades.

Los volúmenes registrados no pueden ser utilizados como indicadores del aporte de contaminantes por parte de las dependencias a menos que sean complementados con una medida de las concentraciones de cada colorante entregadas en sus residuos, implementar un procedimiento de registro y control de reactivos y residuos para las actividades de estos laboratorio así como una separación y tratamiento selectivo constituye una estrategia a largo plazo que permitiría darle solución a la problemática, sin embargo resulta infructuoso a nivel operacional su aplicación inmediata como lo demostró la falta de apoyo de algunos laboratorios durante esta investigación.

El almacenamiento conjunto de residuos similares por cada dependencia sigue siendo una medida de contingencia mientras se adopta el procedimiento de registro y control necesario, se hace necesario utilizar técnicas como la espectrofotometría, HPLC o espectrometría de masas para caracterizar adecuadamente los residuos de cada laboratorio y proponer alternativas temporales de tratamiento mientras se espera la implementación de la decisión.

8.2 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO

Se logró demostrar estadísticamente que las variables *Tiempo de retención* y *pH* son las que más influencia poseen sobre la degradación de los contaminantes orgánicos presentes en el residuo, la diferencia entre porcentajes de degradación para experimentos cortos y prolongados (1 y 6 horas respectivamente) manteniendo constantes las demás variables es de 25.95 unidades mientras que

cambios de pH de 5 a 3 generan una mejoría de 9.16 puntos porcentuales, tratamientos más extensos y pH cercano al punto isoeléctrico del catalizador (pH=3.0) fueron las condiciones óptimas para lograr una destrucción eficiente de las estructuras orgánicas más complejas, mayores tiempos implican contactos más prolongados de las sustancias con las superficies del catalizador mientras que el pH isoeléctrico favorece la velocidad a la que se generan las reacciones de superficie.

La oxidación completa de los compuestos orgánicos en el residuo hasta formas inertes o CO₂ (mineralización) depende fuertemente de la dosis de H₂O₂ utilizada, aumentar los niveles de oxidante en un experimento de 0.5 a 2 ml/L aumentaría el porcentaje de mineralización en 22.42 puntos.

Las mejores condiciones de tratamiento para ambas variables son:

Factor	Óptimo
Tiempo	6.0
pH	3.0
Catalizador	550.0
Oxidante	1.98

Bajo condiciones óptimas se requiere poco más de 30 minutos para observar una decoloración importante del residuo estudiado, posterior a este cambio de color se inicia una etapa de aparición y desaparición de compuestos intermedios producto degradación de las estructuras iniciales que se extiende hasta las 3 o 3.5 horas de tratamiento, finalmente se presenta una lenta degradación de los compuestos más simplificados del residuo hasta el final del tratamiento, sin embargo no se completa la degradación de todas estas sustancias.

Con los anteriores valores el proceso alcanza una degradación del 84.074% y una mineralización real del 58.02% (medida por COT) demostrando que la técnica es muy eficiente para el tipo de residuos estudiados.

En todas las pruebas se observó una reducción continua del pH desde los niveles originales de entre 4.7 – 5.6 hasta valores entre 2.5 o 3.0, esto es un indicador de la activa degradación de los compuestos al interior del reactor y la formación de subproductos ácidos por la ruptura de las estructuras originales.

A pesar de los problemas para la estandarización y el recelo de los investigadores ante la aparente aleatoriedad de los datos, el método de DQO no presenta una diferencia significativa con el COT, para los efectos prácticos se puede utilizar la técnica más barata y menos precisa (DQO) para experimentos exploratorios siempre y cuando se confirme el tratamiento final con una medida de COT por seguridad.

8.3 MODELOS MATEMÁTICOS

La degradación de la mezcla sigue un modelo lineal constituido por efectos principales de variables y una interacción significativa, de la forma:

$$Deg = 5.2009t - 9.7110pH - 17.7431Ox + 4.1683 * pH * Ox + 84.1019$$

$$R_{ajust}^2 = 0.8456$$

Por otro lado, la mineralización (como diferencia de DQO) sigue un modelo más simple que depende únicamente de una variable:

$$Min = 14.9530x + 30.321$$

$$R_{ajust}^2 = 0.3799$$

El AIC demuestra que la opción más válida entre los modelos entregados por el análisis de los experimentos es el modelo simplificado a pesar del poco ajuste del modelo de mineralización según el coeficiente R^2 .

8.4 CINÉTICA DE LA REACCIÓN

El estudio de la cinética del proceso revela que en efecto se trata de un mecanismo fotocatalítico y no una simple reacción de oxidación, la concentración de contaminantes presenta un decaimiento exponencial a través del tiempo de tratamiento lo cual reafirma la eficacia del proceso sobre la matriz objetivo.

El ajuste de los datos al modelo Langmuir – Hinshelwood indica que el proceso químico que controla el tratamiento es la velocidad de adsorción de los contaminantes sobre el catalizador, este mecanismo es el más efectivo dentro de los procesos de fotocatalisis y un aumento en el mismo puede conducir a una mejora importante en la velocidad de degradación, dado que el proceso luego de las 6 horas (una duración considerable) de tratamiento aún conserva rastros de contaminación representaría un gran avance en cuanto a reducción de los tiempos de tratamiento para la aplicación del método en la Universidad.

9. RECOMENDACIONES Y FUTUROS TRABAJOS

Este proyecto representa el primer esfuerzo tanto personal como a nivel de grupo de investigación dentro de una perspectiva encaminada a incluir nuevas técnicas de tratamiento de contaminantes por medio de procesos de oxidación avanzada dentro de los horizontes de investigación del programa, durante el desarrollo de este se encontraron muchas debilidades y amenazas que requieren atención dentro de futuros proyectos en la rama y se espera avanzar progresivamente en la solución de los mismos, mejorando así el rigor científico de estas iniciativas. Algunas recomendaciones y puntos destacables para próximas investigaciones son:

- Proyectos de investigación e iniciativas particulares que se encuentren encaminados a solucionar problemáticas de la institución deben contar con el apoyo de todos los miembros de la comunidad universitaria en aras del bien común, se deben aclarar los instrumentos y las autoridades que se encarguen de velar por estos compromisos para que los estudiantes que se encuentren dedicando tiempo y esfuerzo para mejorar el alma mater no tengan trabajo adicional como veedores del cumplimiento por parte de los finalmente beneficiados, esto se ve reflejado en la gran cantidad de tramites para permisos de uso de equipos e instalaciones y sobre todo en la actitud de algunos funcionarios de la institución de estar haciendo un favor y no cumpliendo un deber institucional.
- Se observó que la mayor parte del volumen de los residuos entregados por los laboratorios de la institución corresponden a actividades en el marco de proyectos de grado o grupos de investigación, sin embargo las estrategias de gestión para el manejo de dichos residuos incluidas en el *Plan de manejo de residuos peligrosos de la Universidad del Magdalena* están orientadas en su mayoría al cuerpo estudiantil (mejoramiento de guías de laboratorio, programas de educación ambiental, etc...), se deben reevaluar estos aspectos para involucrar más a los grupos de investigación, cuerpo docente y estudiantes de grado.
- Para realizar inventarios de fuentes y descarga de residuos químicos en las dependencias de la Universidad se hace necesario aplicar métodos de cuantificación legítimos y verificables, una metodología adecuada para este ámbito corresponde a la creación de un procedimiento dentro del sistema de gestión de calidad de la institución para que los encargados de laboratorios mantengan un registro y control de los residuos producidos en sus actividades y las concentraciones aproximadas de los mismos a través de balances de masa de las reacciones, la aplicación de esta metodología requiere una prolongada planeación durante la cual se deben adoptar técnicas de identificación de compuestos en mezclas complejas de residuos como

espectrofotometría Uv-Vis, HPLC o espectroscopia de masas, este apartado podría ser un buen punto de inicio para un proyecto de investigación dentro del programa.

- Se comprobó que la técnica de DQO es una alternativa adecuada a las mediciones de COT para seguir la mineralización de contaminantes en estudios de tratamiento de aguas industriales, futuros estudios dentro de la rama de fotocatalisis u otros tratamientos en efluentes con alta concentración de químicos pueden usar el enfoque de la DQO durante sus pruebas de exploración y análisis iniciales, sin embargo siempre debe hacerse siquiera una medida de comprobación con COT para verificar los resultados.
- Una ampliación importante al presente estudio radica en el uso de catalizadores fijos en sustancias adsorbentes o en lechos empaquetados dado que esto aumenta su área efectiva de contacto en comparación con la técnica en suspensión que se utilizó en este proyecto, esto aumentaría la tasa de adsorción de los contaminantes sobre el catalizador lo cual ya fue demostrado como el mecanismo más importante en el proceso y reduciría significativamente los tiempos de tratamiento haciendo más atractiva la metodología para su utilización en los laboratorios.
- Otra de las oportunidades de proyectos futuros apreciada durante el proyecto radica en el posible tratamiento biológico de los residuos orgánicos de la institución a través de cepas fúngicas, esto debido al resistente crecimiento observado y la gran adaptación de la cepa de *Pennicilium* en el residuo a pesar de las condiciones tan agresivas biológicamente para el mismo, condiciones en las cuales las bacterias no tuvieron mayor actividad como se nota en el proceso de DBO.
- Una de las limitaciones más importantes del proyecto radicó en la falta de equipos de precisión para la caracterización de los componentes de la mezcla en estudio, esto hubiese permitido definir las degradaciones de cada reactivo de interés así como los subproductos finales que pudiesen ser de interés sanitario, para futuras investigaciones respecto al tratamiento de aguas residuales industriales se sugiere generar un convenio con entidades que puedan prestar estos servicios en calidad de comodato y planificar viajes y estadía para estos análisis dentro de los rubros proyectados en la investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- Aarthi, T., Madras, G. 2008. Photocatalytic reduction of metals in the presence of combustion synthesized nana-TiO₂. *Catalysis communications* (9), 630 - 634.
- Al-Qaradawi, S., Salman, S. 2002. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (148), 161 - 168.
- Antoniadis, A., Takavakoglou, V., Zalidis, G., Poullos, I. 2007. Development and evaluation of an alternative method for municipal wastewater treatment using homogeneous photocatalysis and constructed wetlands. *Catalysis Today* (124), 260 - 265.
- APHA. 2002. *Standard methods for the examination of water and wastewater* (18^o Edición).
- Arsac, F., Bianchi, D., Chovelon, J., Conchon, P., Ferronato, C., Lair, A., y otros. 2007. Photocatalytic degradation of organic pollutants in water and air. An analytical approach. *Materials science and engineering*, In Press.
- Arslan, I., Balcioglu, I. 2001. Degradation of Remazol Black B dye and its simulated dyebath wastewater by advanced oxidation process in heterogeneous and homogeneous media. *Coloration Technology* (171), 38 - 42.
- Ballari, M., Brandi, R., Alfano, O., Cassano, A. 2008a. Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions I. Concentration profiles in the bulk. *Chemical Engineering Journal* (136), 50 - 65.
- Ballari, M., Brandi, R., Alfano, O., Cassano, A. 2008b. Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions II. External and internal particle constrains for the reaction. *Chemical Engineering Journal* (136), 242 - 255.
- Baran, W., Makowski, A., Wardas, W. 2008. The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in presence of TiO₂. *Dyes and Pigments* (76), 226 - 230.
- Bayarri, B., Abellán, M., Giménez, J., Esplugas, S. 2007. Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. *Catalysis Today* (129), 231 - 239.
- Berthouex, P., Brown, L. 2002. *Statistics for Environmental Engineers* (2^a ed.). Lewis Publishers.

BGIA. 2009. *BGIA: Databases on hazardous substance (GESTIS)*. Consultado el 25 de Diciembre de 2009, de Página del seguro obligatorio alemán contra accidentes: <http://www.dguv.de/bgia/en/gestis/stoffdb/index.jsp>

Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S., Leal, T. 2001. Purificación del agua por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. En R. C. G, M. Blesa (Ed.), *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea* (págs. 51 - 76). La Plata, Argentina: CYTED.

Brosillon, S., Lhomme, L., Vallet, C., Bouzaza, A., Wolbert, D. 2008. Gas phase photocatalysis and liquid phase photocatalysis: Interdependence and influence of substrate concentration and photon flow on degradation reaction kinetics. *Applied Catalysis B: Environmental* (78), 232 - 241.

Cho, I., Lee, N., Yang, J., Lee, S. 2007. Treatment of wastewater containing Cu(II)-EDTA using immobilized TiO₂/Solar light. *Journal of Environmental science and Health part A* (42), 165 - 170.

Dai, K., Chen, H., Peng, T., Ke, D., Yi, H. 2007. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous Titania nanoparticles. *Chemosphere* (69), 1361 - 1367.

Demeestere, K., Dewulf, J., De Witte, B., Beeldens, A., Van Langenhove, H. 2008. Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂. *Building and Environment* (43), 406 - 414.

Dhanalakshmi, K., Anandan, S., Madhavan, J., Maruthamuthu, P. 2008. Photocatalytic degradation of phenol over TiO₂ powder: The influence of peroxomonosulphate and peroxodisulphate on the reaction rate. *Solar Energy Materials & Solar cells* (92), 457 - 463.

Dolamic, I., Bürgi, T. 2007. Photocatalysis of dicarboxylic acids over TiO₂: An in-situ ATR-IR study. *Journal of Catalysis* (248), 268 - 276.

Domènech, X., Jardim, W., Litter, M. 2001. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En R. C.-G., *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea* (págs. 3 - 26). La Plata, Argentina: CYTED.

Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. 2007. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy* (32), 2664 - 2672.

Garces, L. 2007. *Fotocatalisis y electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales: Investigaciones y aplicaciones* (Primera edición). Bogotá, Colombia: Corporación Universitaria Lasallista.

- Gil, E. 2005. Fotodegradación de soluciones de Clorofenol-Cromo y Tolueno-Benceno utilizando como catalizador mezcla de dióxido de titanio (TiO₂), bentonita y ceniza volante. *Cuadernos de Investigación, Universidad EAFIT* (34), 1-56.
- Gil, E., Molina, K. 2006. Aplicación de los sistemas fotocatalíticos para la destrucción de compuestos orgánicos y otras sustancias en fuentes hídricas. *Cuadernos de Investigación, Universidad EAFIT* (49), 1 - 80.
- GIRPSU. 2008. *Plan de manejo de residuos peligrosos (RESPEL)*. Informe Técnico, Universidad del Magdalena, Santa Marta.
- Granda, F., Herrera, M., Rincón, A., Marín, M., Ríos, L., Restrepo, G. 2008. Remoción de metanol en fase gaseosa utilizando fotocatalizadores obtenidos por el método del agente ligante. *II Simposio Latinoamericano de procesos avanzados de oxidación y sus combinaciones con otros procesos*, (págs. 22 - 30). Medellín.
- Guzmán, F., Palma, R., Peñuela, G. 2008. Evaluación de parámetros clásicos en la degradación del cristal violeta por oxidación anódica. *II Simposio Latinoamericano de procesos avanzados de oxidación y sus combinaciones con otros procesos*, (págs. 151-160). Medellín.
- Harris, D. 2001. *Análisis químico cuantitativo*. Madrid, España: Reverté.
- Hirakawa, T., Daimon, T., Kitazawa, M., Ohguri, N., Koga, C., Negishi, N., y otros. 2007. An approach to estimating photocatalytic activity of TiO₂ suspension by monitoring dissolved oxygen and superoxide ion on decomposing organic compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (190), 58 - 68.
- Huang, M., Xu, C., Wu, Z., Huang, Y., Lin, J., & Wu, J. 2008. Photocatalytic decolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural Zeolite. *Dyes and Pigments* (77), 327 - 334.
- Janus, M., Morawski, A. 2007. New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental* (75), 118 - 123.
- Kepa, U., Stanczyk-Mazanek, E., Stepniak, L. 2008. The use of advanced oxidation process in the ozone + hydrogen peroxide oxidation system for the removal of cyanide from water. *Desalination* (223), 187 - 193.
- Kralj, M., Cernigoj, U., Trebse, P. 2007. Comparison of photocatalysis and photolysis of Malathion, Isomalathion, Malaoxon, and commercial malathion-products and toxicity studies. *Water research* (41), 4504 - 4514.

Lair, A., Ferronato, C., Chovelon, J., Herrmann, J. 2008. Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (193), 193 - 203.

Li, Y., Li, X., Li, J., Yin, j. 2005. Photocatalytic degradation of methyl orange in a sparged tube reactor with TiO₂ – coated activated carbon composites. *Catalysis communications* (6), 650 - 655.

Lin, X., Huang, F., Wang, W., Shan, Z. 2008. Methyl orange degradation over a novel Bi-based photocatalyst Bi₃SbO₇: Correlation of crystal structure to photocatalytic activity. *Dyes and Pigments* (78), 39 - 47.

Litter, M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental* (23), 89-114.

Lu, A., Li, Y., Lv, M., Wang, C., Yang, L., Liu, J., y otros. 2007. Photocatalytic oxidation of methyl orange by natural V-bearing rutile under visible light. *Solar Energy Materials and Solar cells* (91), 1849 - 1855.

Mansilla, H., Mora, A., Pincheira, C., Mondaca, M., Marcato, P., Durán, N., y otros. 2007. New photocatalytic reactor with TiO₂ coating on sintered glass cylinders. *Applied Catalysis B: Environmental* (76), 57 - 63.

Marci, G., Di Paola, A., García-López, E., Palmisano, L. 2007. Photocatalytic oxidation mechanism of benzonitrile in aqueous suspensions of Titanium dioxide. *Catalysis Today* (129), 16 - 21.

Mera, A. 2007. *Fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de desechos químicos con presencia de indicadores ácido – base*. Tesis de Maestría, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

Montgomery, D. 2004. *Diseño y Análisis de Experimentos* (2^a ed.). Mexico D.F: Limusa Wiley.

Mounir, B., Pons, M., Zahraa, O., Yaacoubi, A., Benhammou, A. 2007. Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis. *Journal of Hazardous materials* (148), 513 - 520.

Murray, C., Parsons, S. 2006. Preliminary laboratory investigation of disinfection by-product precursor removal using an advanced oxidation process. *Water and Environment Journal* (20), 123 - 129.

Murray, C., Goslan, E., Parsons, S. 2007. TiO₂/UV: Single stage drinking water treatment for NOM removal? *Journal of Environmental Engineering and Science* (6), 311 - 317.

- Nam, W., Kim, J., Han, G. 2002. Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three phase fluidized bed reactor. *Chemosphere* (47), 1019 - 1024.
- Quorzal, S., Barka, N., Tamimi, M., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y. 2008. Photodegradation of 2-naphtol in water by artificial light illumination using TiO₂ photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathways. *Applied Catalysis A: General* (334), 386 - 393.
- Saien, J., Soleymani, A. 2007. Degradation and mineralization of direct blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. *Journal of Hazardous materials* (144), 506 - 512.
- Sakkas, V., Islam, M., Stalikas, T., Albanis, T. 2009. Photocatalytic degradation using Design of Experiments: a review and example of the Congo Red degradation. *Journal of Hazardous Materials* .
- Saquib, M., Abu Tariq, M., Faisal, M., Muneer, M. 2008. Photocatalytic degradation of two selected dye derivates in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Desalination* (219), 301 - 311.
- Sarria, V. 2003. *Coupled advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment*. Tesis Doctoral, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suiza.
- Sayilkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpac, E., Sayilkan, H. 2007. Preparation of re-usable photocatalytic filter for degradation of Malachite green dye under UV and vis-irradiation. *Journal of Hazardous materials* (148), 735 - 744.
- Silva, S., Trujillo, J., Aguilar, L., Hincapié, M. 2008. Tratamiento de contaminantes orgánicos por foto fenton con luz artificial. *II Simposio Latinoamericano de procesos avanzados de oxidacion y sus combinaciones con otros procesos*, (págs. 40 - 52). Medellín.
- Singh, H., Saquib, M., Haque, M., Muneer, M. 2008. Heterogeneous photocatalysed decolorization of two selected dye derivates neutral red and toludine blue in aqueous suspensions. *Chemical Engineering journal* (136), 77 - 81.
- Smith, J. M. 1991. *Ingeniería de la cinética química*. México D.F.: Compañía editorial continental.
- Solmaz, S., Birgül, A., Üstün, G., Yonar, T. 2006. Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advance oxidation processes. *Coloration Technology* (122), 102 - 109.

Villa, R., Trovó, A., Pupo Nogueira, R. 2008. Environmental implications of soil remediation using the Fenton process. *Chemosphere* (71), 43 - 50.

Yamashita, H., Kawasaki, S., Yuan, S., Maekawa, K., Anpo, M., Matsumura, M. 2007. Efficient absorption and photocatalytic degradation of organic pollutants diluted in water using the fluoride-modified hydrophobic titanium oxide photocatalyst: Ti-containing Beta zeolite and TiO₂ loaded on HMS mesoporous silica. *Catalysis Today* (126), 375 - 381.

Yogi, C., Kojima, K., Wada, N., Tokumoto, H., Takai, T., Mizoguchi, T., y otros. 2007. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂ film an Au particles-TiO₂ composite film. *Thin Solid films* , In Press.

Zaw, M., Emmett, M. 2002. Arsenic removal from water using advanced oxidation processes. *Toxicology Letters* (133), 113-118.


Zhang, Y., Yang, R., Xu, Q., Mo, J. 2007. Characteristics of photocatalytic oxidation of Toluene, Benzene, and their mixture. *Air & Waste management association* (57), 94 - 101.

Zhiyong, Y., Keppner, H., Laub, E., Mielczarski, E., Mielczarski, J., Kiwi-Minsker, L., y otros. 2008. Photocatalytic discoloration of methyl orange on innovate parylene-TiO₂ flexible thin films under simulated sunlight. *Applied Catalysis B: Environmental* (79), 63 - 71.

Anexo B. Formato de almacenamiento final y pruebas de validación de los residuos recogidos en la Universidad del Magdalena



Control de Mezcla de los residuos recogidos

 **Universidad del Magdalena**
Grupo de Investigación GIRPSU
Proyectos: Foliculobolus Heterogeneris


Fecha inicial: 06/10/2009
Fecha final: 21/11/2010
Tanque: Vanyplast 60 L
Hoja: 1

Encargado: Marcos Carvajalino
Rosana Agudelo

Fecha	Tipo de Residuo	Volumen	Contiene	Origen	pH al agrega	Quien reporta:	Observaciones
06/10/2009	Dureza	2,185	N. Eriocromo T, Murexida	Proyecto Isis	7,75	Marcos Carvajalino	Probado (+) Cambio pH
06/10/2009	Amonio	0,92	Sal de Fenol, Nitroprusiato de Na	Proyecto Isis	7,76	Marcos Carvajalino	Probado (+) Cambio pH
06/10/2009	Acidez	0,79	Fenolfaleina	Proyecto Isis	7,72	Marcos Carvajalino	Probado (+) Cambio pH
13/10/2009	Hierro	2,3	Ortolofenantrolina, hidroxilamina	Proyecto Isis	2,51	Marcos Carvajalino	Probado (+) Cambio pH
13/10/2009	Alcalinidad	0,45	Verde de Bromocresol	Proyecto Isis	3,82	Marcos Carvajalino	Probado (+) Cambio pH
13/10/2009	Dureza	1,02	N. Eriocromo T, Murexida	Proyecto Isis	2,63	Rosana Agudelo	Probado (+) Cambio pH
13/10/2009	Acidez	0,19	Fenolfaleina	Proyecto Isis	5,89	Rosana Agudelo	Probado (+) Cambio pH
13/10/2009	Silicatos y Amonio	0,98	A. ascórbico, silicofluorurodeina	Proyecto Isis	6,09	Rosana Agudelo	Probado (+) Cambio pH
13/10/2009	Fosfatos	0,5	heptamolibdato, tartrato amonico	Proyecto Isis	1,55	Rosana Agudelo	Probado (+) Cambio pH
13/10/2009	Mixto	0,4	Cristal violeta 10ml	Microbiología	4	Marcos Carvajalino	Diluido en Factor de 1:7,5 por coloración fuerte y reactivos puros Volumen Final: 3L
13/10/2009			Safarina 2ml			Marcos Carvajalino	
13/10/2009			Lugol 2ml			Marcos Carvajalino	
13/10/2009			fiojo congo 10ml			Marcos Carvajalino	
16/10/2009	Mixto	1,07	Azul de Metileno	Biología	7,89	Rosana Agudelo	Diluido en Factor de 1:7,5 por coloración fuerte y reactivos puros Volumen Final: 8L
16/10/2009			Acetarcaina			Rosana Agudelo	
16/10/2009			Lugol			Rosana Agudelo	
16/10/2009			Violeta de Gram			Rosana Agudelo	
16/10/2009			Fucsina			Rosana Agudelo	
28/10/2009	Mixto	1,48	Sudan III	Biología	5,83	Marcos Carvajalino	Diluido en Factor de 1:7,5 por coloración fuerte y reactivos puros Volumen Final: 11,5L
28/10/2009			Sudan IV			Marcos Carvajalino	
28/10/2009			Lugol			Marcos Carvajalino	
03/11/2009	Tinción GRAM	0,8	Cristal Violeta	Microbiología	7	Rosana Agudelo	Diluido en Factor de 1:7,5 por coloración fuerte y reactivos puros Volumen Final: 6L
03/11/2009			Lugol de Gram			Rosana Agudelo	
03/11/2009			Alcohol			Rosana Agudelo	
03/11/2009			Cetona			Rosana Agudelo	
03/11/2009			Fucsina de Gram			Rosana Agudelo	

Preparado por M.Carvajalino 19/02/2010

Control de Mezcla de los residuos recogidos

 **Universidad del Magdalena**
Grupo de Investigación GIRPSU
Proyectos: Foliculobolus Heterogeneris

Fecha inicial: 06/10/2009
Fecha final: 21/11/2010
Tanque: Vanyplast 60 L
Hoja: 2

Encargado: Marcos Carvajalino

Fecha	Tipo de Residuo	Volumen	Contiene	Origen	pH al agrega	Quien reporta:	Observaciones
03/11/2009	Hierro	0,5	Ortolofenantrolina, hidroxilamina	Isaac	3,23	Marcos Carvajalino	Probado (+) Cambio pH
06/11/2009	RETIRO	-0,9		prueba		Marcos Carvajalino	pH al retirar: 3,35
06/11/2009	RETIRO	-0,4		P. Benceno		Marcos Carvajalino	No hay reaccion inicial
09/11/2009	Mixto	0,72	Benceno	Isaac	NA	Marcos Carvajalino	Se generaron cristales de benceno en el beaker, inicia aparición del hongo
09/11/2009			Fenolfaleina			Marcos Carvajalino	
09/11/2009			Acido Benzoico			Marcos Carvajalino	
09/11/2009			Cristal Violeta			Marcos Carvajalino	
17/11/2009	Tinción GRAM	2,01	Lugol	Proyecto: Andrés y Sandra B.	7,18	Marcos Carvajalino	Diluido en Factor de 1:7,5 por coloración fuerte y reactivos puros Volumen Final: 15L
17/11/2009			Alcohol-Cetona			Marcos Carvajalino	
17/11/2009			Fucsina			Marcos Carvajalino	
17/11/2009			Cristal Violeta			Marcos Carvajalino	
21/11/2009	Tinción GRAM	1,2	Lugol	Proyecto: Andrés y Sandra B.	7,18	Rosana Agudelo	Diluido en Factor de 1:7,5 por coloración fuerte y reactivos puros Volumen Final: 7,2L
21/11/2009			Alcohol-Cetona			Rosana Agudelo	
21/11/2009			Fucsina			Rosana Agudelo	
21/11/2009			Fucsina			Rosana Agudelo	
						Total Recogido	60,84
						Total Retirado	1,3
						TOTAL TANQUE	59,54

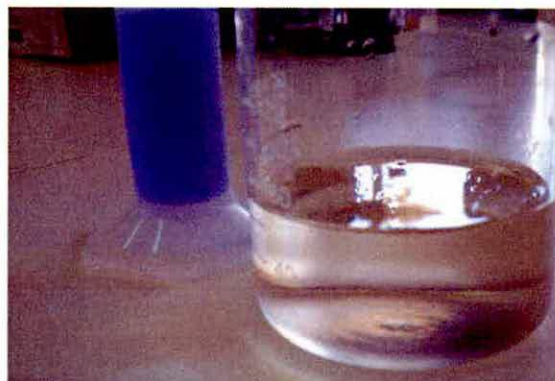
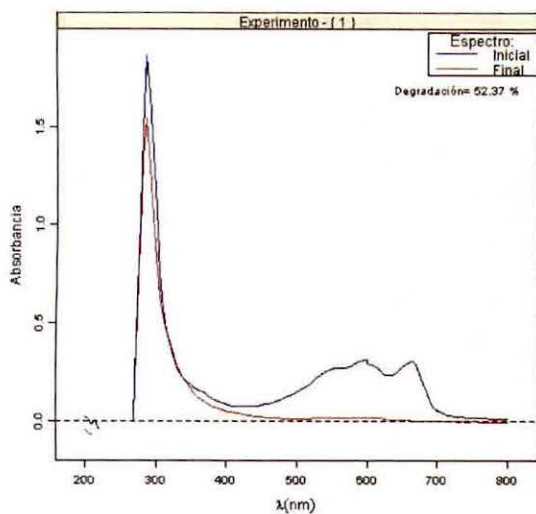
Preparado por M.Carvajalino 19/02/2010

Anexo C. Diseño experimental Box-Behnken de cuatro variables contra dos respuestas totalmente aleatorizado, 1 réplica por experimento, 3 puntos centrales por bloque. Diseño implementado en Statgraphics Centurion XV

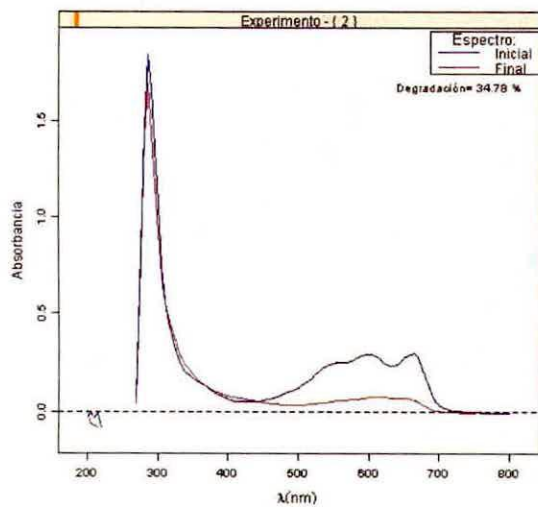
	BLOQUE	Tiempo Horas	pH	Catalizador ppm	Oxidante ml/L
1	1	3,5	4	550	2
2	1	1	5	350	1,25
3	1	3,5	5	350	0,5
4	1	3,5	4	350	1,25
5	1	3,5	3	550	1,25
6	1	6	5	350	1,25
7	1	3,5	4	550	0,5
8	1	3,5	4	150	2
9	1	3,5	5	550	1,25
10	1	3,5	5	150	1,25
11	1	1	4	150	1,25
12	1	3,5	4	350	1,25
13	1	3,5	3	350	0,5
14	1	6	4	350	2
15	1	1	4	350	2
16	1	6	4	550	1,25
17	1	3,5	4	350	1,25
18	1	3,5	4	150	0,5
19	1	3,5	3	150	1,25
20	1	6	3	350	1,25
21	1	6	4	350	0,5
22	1	3,5	3	350	2
23	1	1	4	550	1,25
24	1	1	3	350	1,25
25	1	6	4	150	1,25
26	1	1	4	350	0,5
27	1	3,5	5	350	2
28	2	3,5	4	550	2
29	2	1	5	350	1,25
30	2	3,5	5	350	0,5
31	2	3,5	4	350	1,25
32	2	3,5	3	550	1,25
33	2	6	5	350	1,25
34	2	3,5	4	550	0,5
35	2	3,5	4	150	2
36	2	3,5	5	550	1,25
37	2	3,5	5	150	1,25
38	2	1	4	150	1,25
39	2	3,5	4	350	1,25
40	2	3,5	3	350	0,5
41	2	6	4	350	2
42	2	1	4	350	2
43	2	6	4	550	1,25
44	2	3,5	4	350	1,25
45	2	3,5	4	150	0,5
46	2	3,5	3	150	1,25
47	2	6	3	350	1,25
48	2	6	4	350	0,5
49	2	3,5	3	350	2
50	2	1	4	550	1,25
51	2	1	3	350	1,25
52	2	6	4	150	1,25
53	2	1	4	350	0,5
54	2	3,5	5	350	2

Anexo D. Espectros de absorbancia y registro fotográfico de las primeras 27 corridas exploratorias.

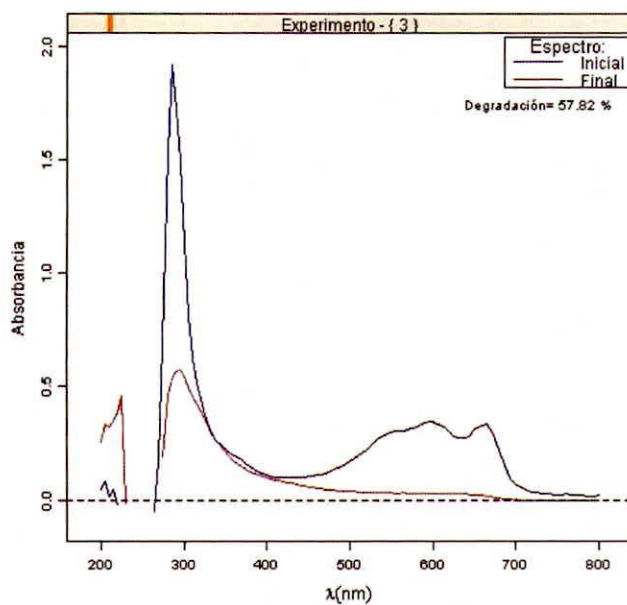
- Experimento 1:



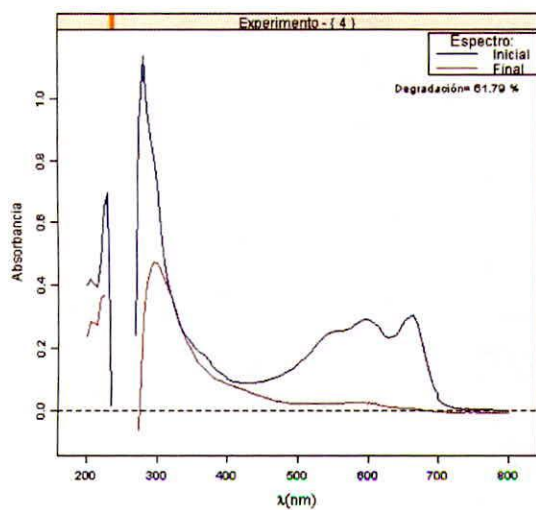
- Experimento 2:



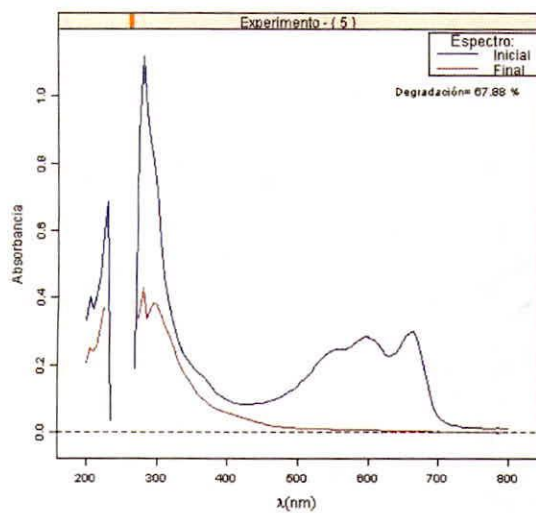
- Experimento 3:



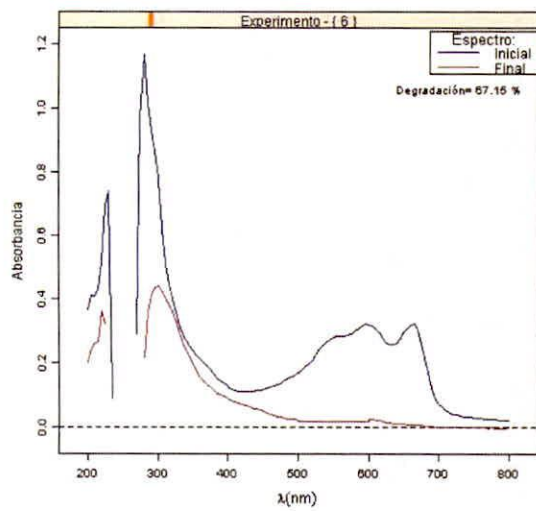
- Experimento 4:



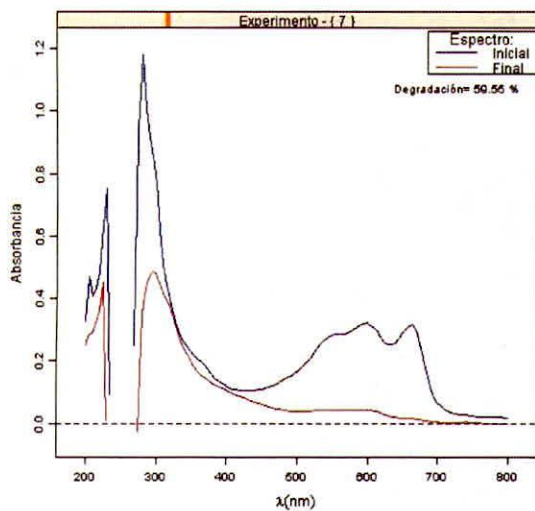
- Experimento 5:



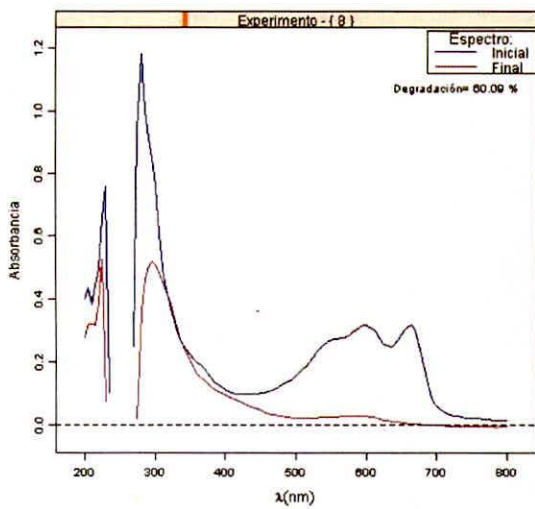
- Experimento 6:



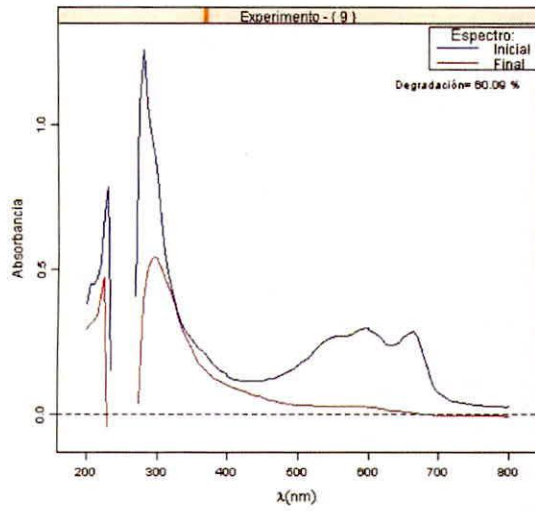
- Experimento 7:



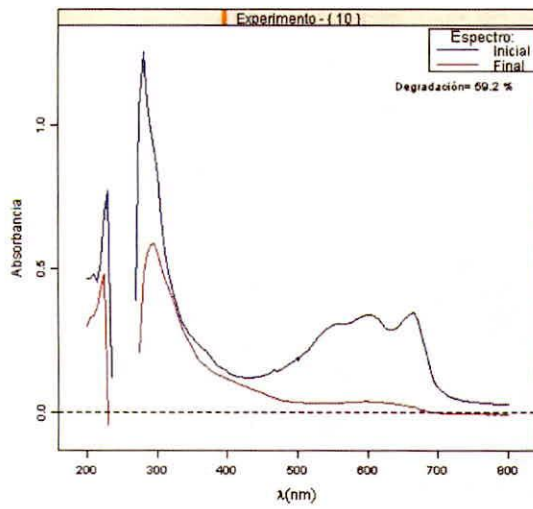
- Experimento 8:



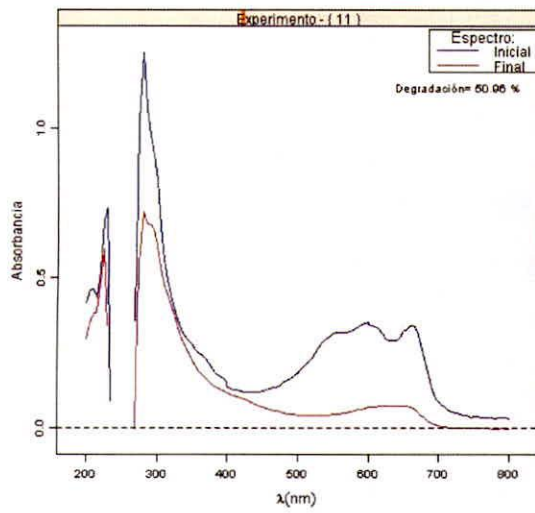
- Experimento 9:



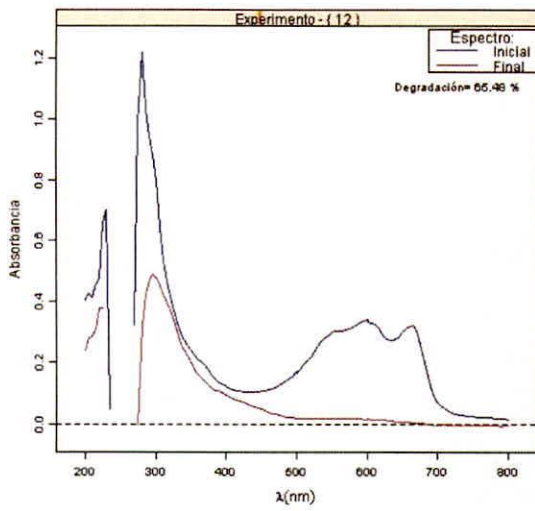
- Experimento 10:



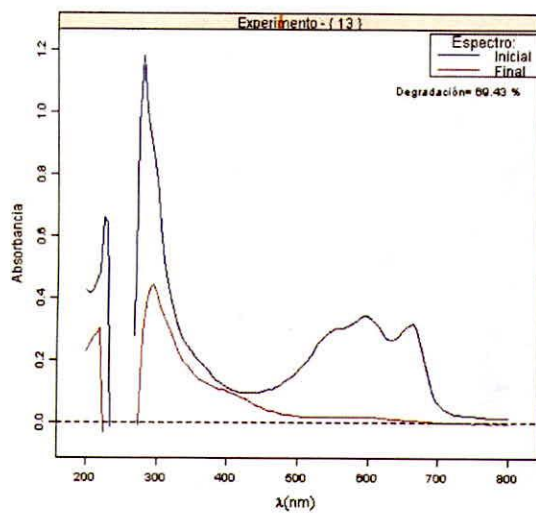
- Experimento 11:



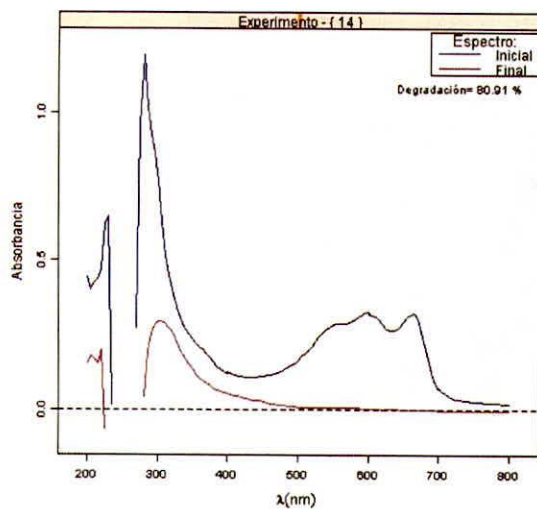
- Experimento 12:



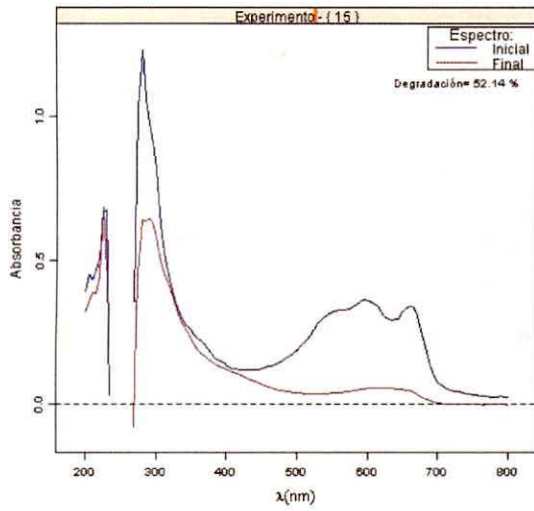
- Experimento 13:



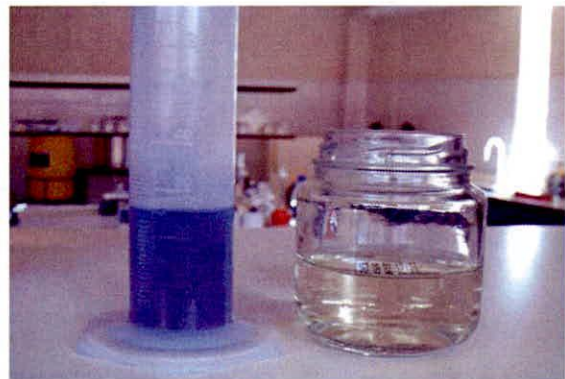
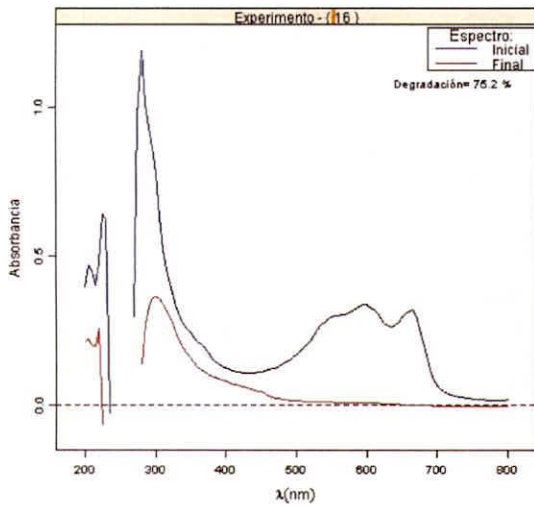
- Experimento 14:



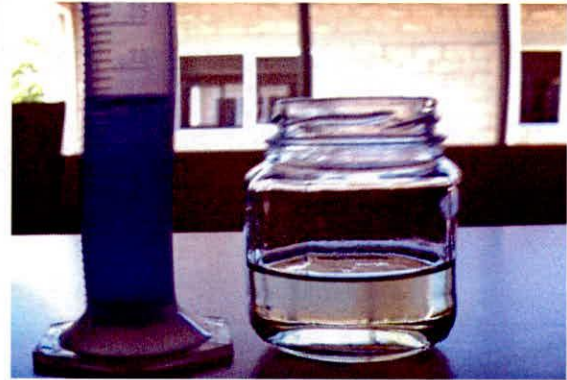
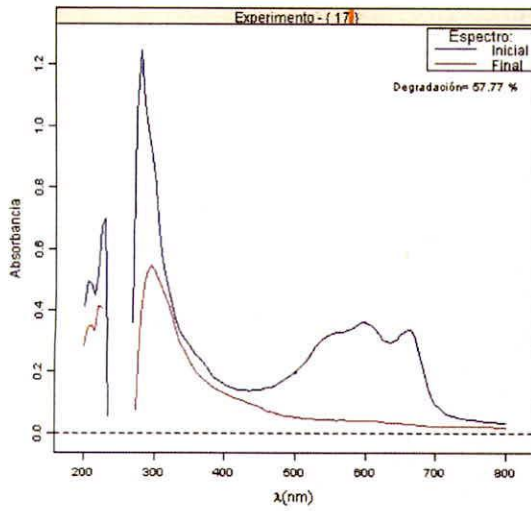
- Experimento 15:



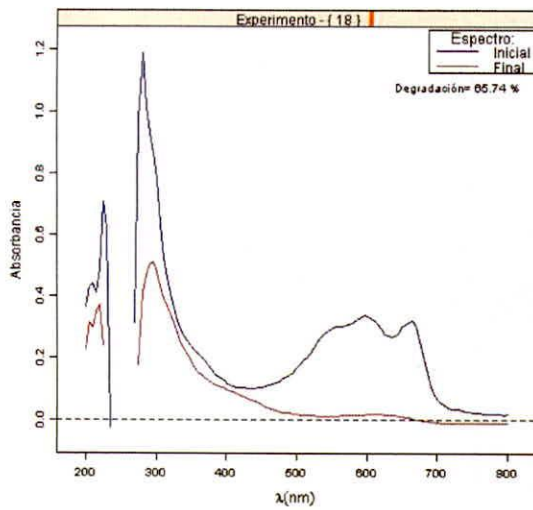
- Experimento 16:



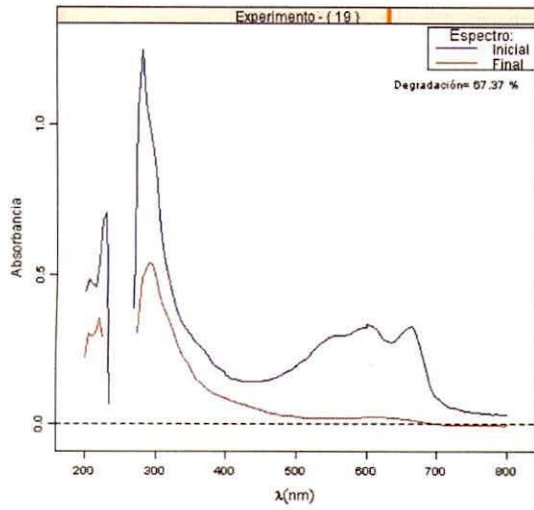
- Experimento 17:



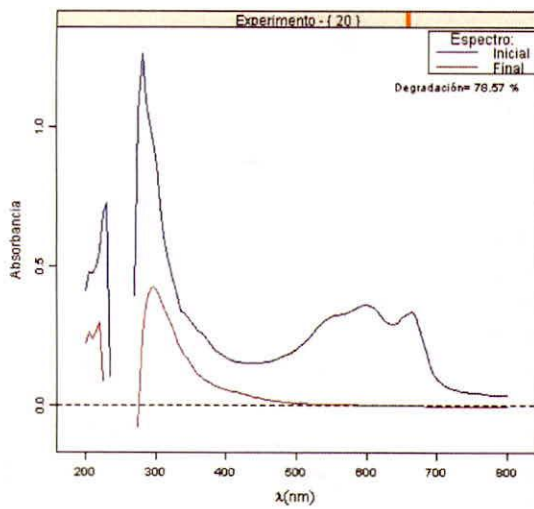
- Experimento 18:



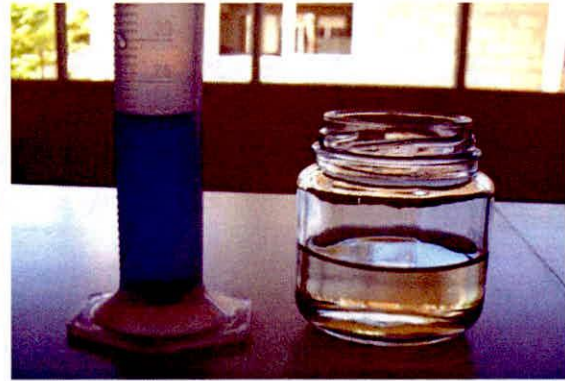
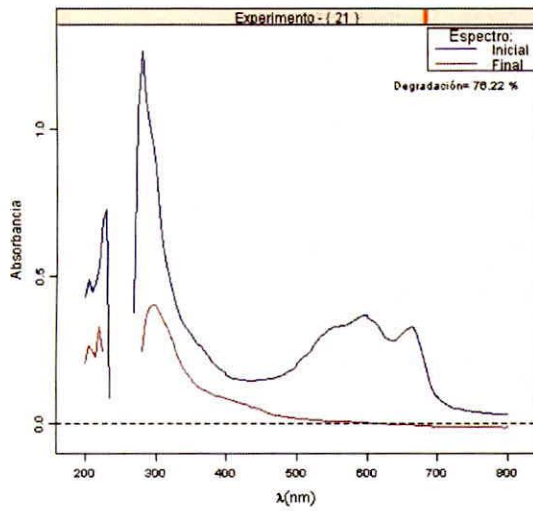
- Experimento 19:



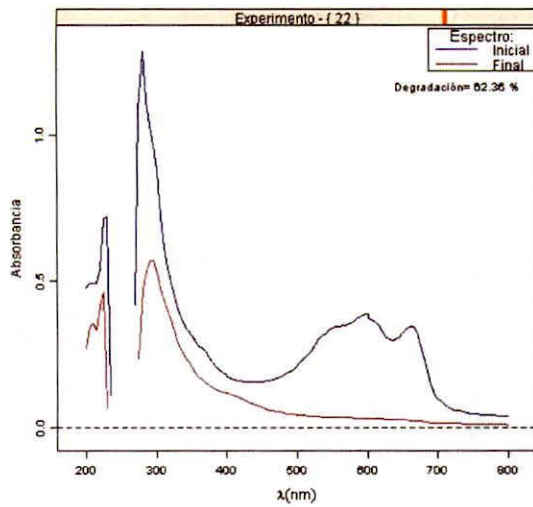
- Experimento 20:



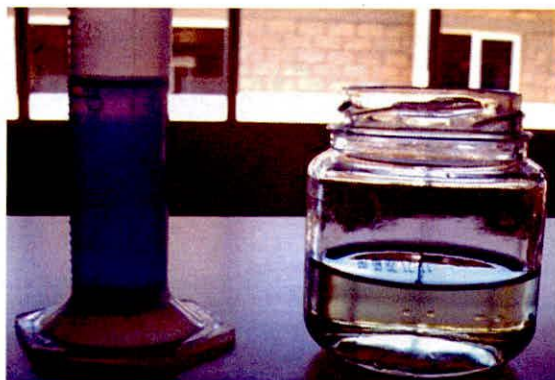
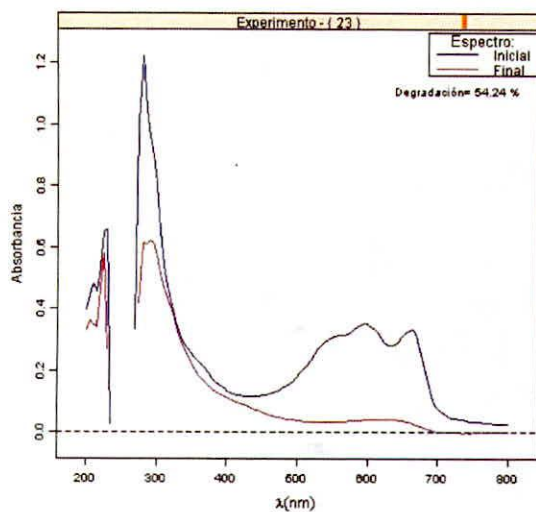
- Experimento 21:



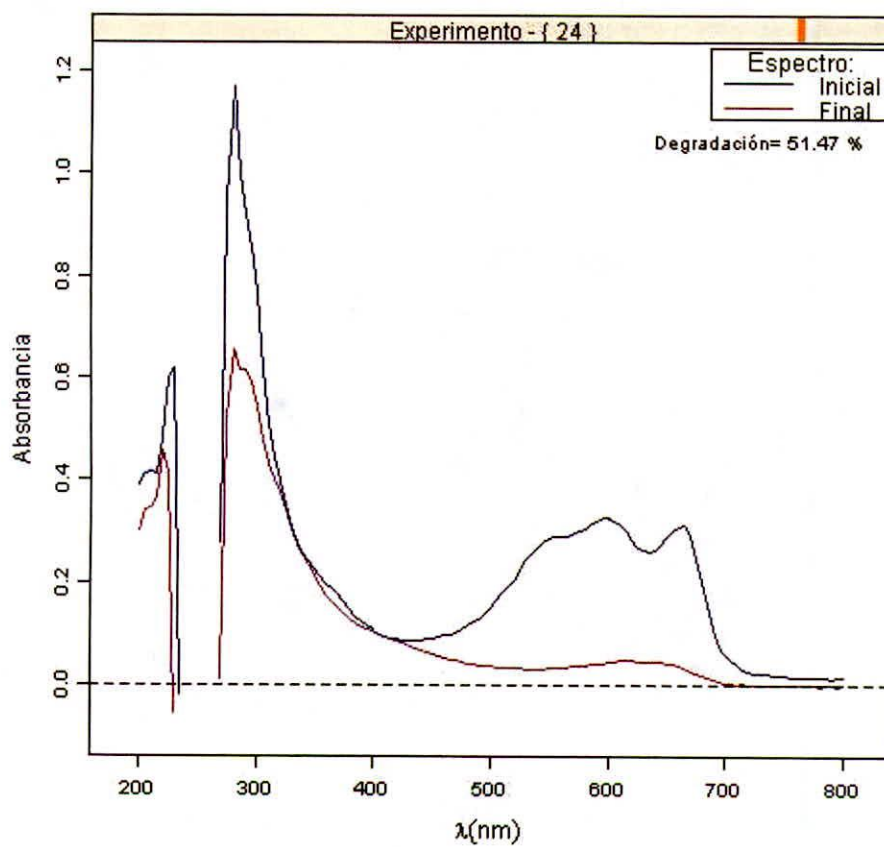
- Experimento 22:

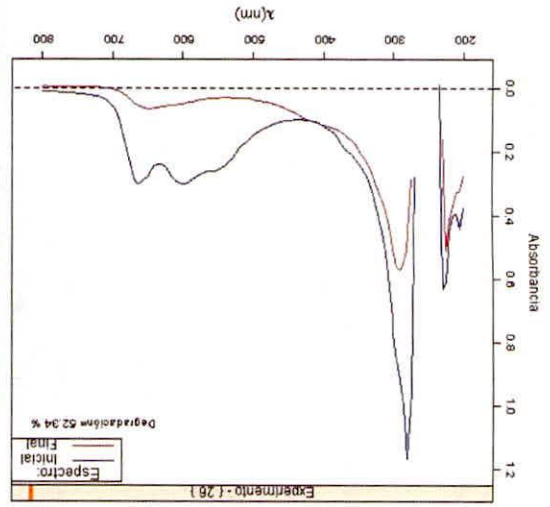


- Experimento 23:

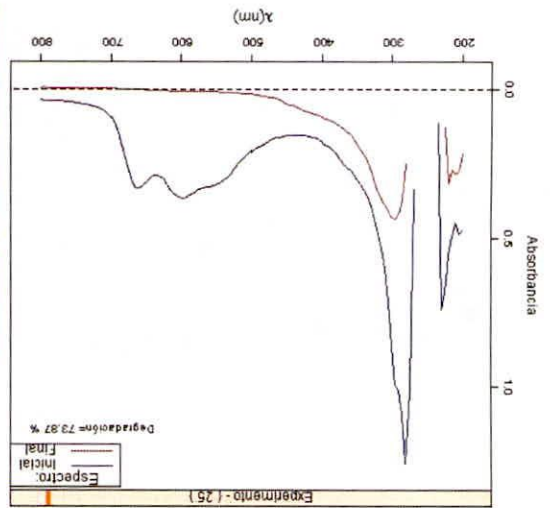
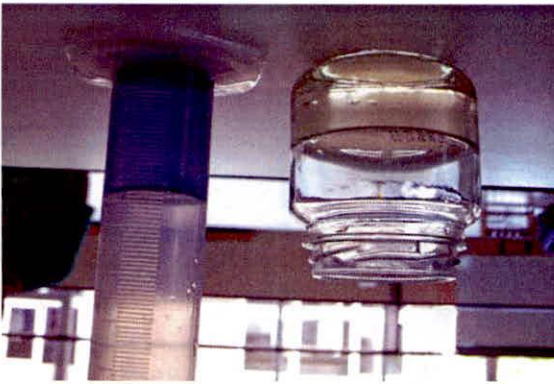


- Experimento 24:



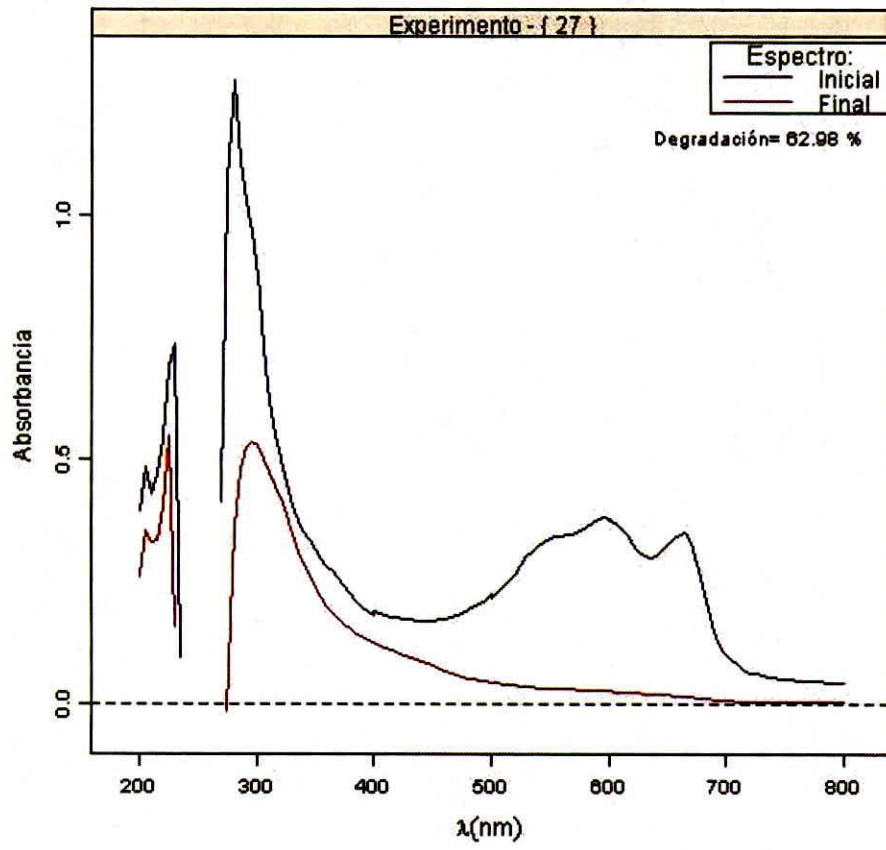


• Experimento 26:



• Experimento 25:

- Experimento 27:



Anexo E. Resultados de las pruebas de HPLC y COT realizados por el Laboratorio de Estudios Ambientales de la Universidad de los Andes sobre el residuo y el tratamiento óptimo

HPLC Waters, Detector de arreglo de fotodiodos 2640, Software Millenium. Columna Chromolith, marca Merck RP-18e, 100 mm (longitud) - 4,6 mm (diámetro)

Fases móviles: Acetonitrilo-agua (70:30)

Lecturas realizadas a 228,6 nm

Rótulo de muestra	TR HPLC	Área HPLC	Área TOC	ppm
Residuo Inicial, pH=5.68 17/febrero/2010, 1:40 pm	1.486	503331	3053	63.31
Experimento confirmatorio – I, pH=3.00, t=6h, TiO ₂ 550 ppm, H ₂ O ₂ = 2mL/min. 17/febrero/2010, 1:40 pm	1.409	975208	1537	26.58
1 O _o	1.452	503756	-	7.760
2 O _{1 UV}	1.456	691444	-	0.049
2 O _{1 UV.3}	1.465	537596	-	1.963

Curva de calibración TOC (Shimadzu); Patron Primario: biftalato de potasio, teniendo presente el contenido o porcentaje de carbón.

Concentración	Área
10 ppm	1073
50 ppm	2188
80 ppm	3731
100 ppm	4672

