

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO 3,5-DINITROSALICÍLICO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA EN UN REACTOR DE RECIRCULACIÓN Y REACTOR SOLAR CPC DE LA ESCUELA DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**



**DIANA LORENA ARIAS ORTIZ**  
**VICTORIA EUGENIA PIZZA LONDOÑO**

Dirigido por:

Hoover Albeiro Valencia Sánchez

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**  
**FACULTAD DE TECNOLOGÍAS**  
**PROGRAMA QUÍMICA INDUSTRIAL**  
**Pereira 2014**





EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO 3,5-DINITROSALICÍLICO  
MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA EN UN REACTOR DE RECIRCULACIÓN  
Y REACTOR SOLAR CPC

Nota de aceptación

---

---

---

Presidente del jurado

---

Jurado

---

Jurado

---



## DEDICATORIA

*Victoria Pízza:*

*Gracias a esas personas importantes en mi vida, que siempre estuvieron listas para brindarme toda su ayuda, ahora me corresponde devolver un poquito de todo lo generoso que me han otorgado. Con todo mi cariño ésta tesis se las dedico a ustedes:*

*Mis padres: Luz Dary Londoño Reyna y José Adán Pízza Gerena; mis hermanos: Gerardo, Carlos y Yenny; Javier Arturo Jurado Rosero; Anderson Gallejo Jaramillo; Yamile Alejandra Tobón; Mario Alejandro Peñaloza; Alejandra Valencia Mejía; Hoover Albeiro Valencia Sánchez y a mi segunda familia: Grupo de música y danza Trietnias UTP, en especial a Álvaro Javier Montero.*



## TABLA DE CONTENIDO

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	14
<b>2</b>	<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	16
<b>3</b>	<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	17
<b>4</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	19
4.1	Objetivo general.....	19
4.2	Objetivos específicos .....	19
<b>5</b>	<b>MARCO DE REFERENCIA</b> .....	20
5.1	Marco teórico .....	20
5.1.1	Fotocatálisis Homogénea.....	20
5.1.2	Mecanismo de la Fotocatálisis Homogénea.....	21
5.1.3	Parámetros que influyen en el proceso Foto-Fenton.....	22
5.1.4	Control del proceso .....	23
5.1.5	Lámparas UV .....	24
5.1.6	Procesos fotocatalíticos basados en la luz solar .....	24
5.1.7	Ácido 3,5-Dinitrosalicílico .....	25
5.2	Marco conceptual .....	25
5.2.1	Procesos avanzados de oxidación (PAO's) .....	25
5.2.2	Fotocatálisis Homogénea.....	26
5.2.3	Fotólisis mediante radiación ultravioleta.....	26
5.2.4	Lámparas UV .....	28
5.2.5	Peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	31
5.2.6	Cloruro Férrico .....	33
5.2.7	Procesos fotocatalíticos basados en la luz solar .....	34
5.2.8	Colectores cilindro-parabólicos compuestos (CPCs) .....	34
5.2.9	Demanda química de oxígeno .....	35
5.2.10	Carbono orgánico total .....	36
5.2.11	Toxicidad.....	37



5.2.12	<i>Artemia Salina</i> .....	38
6	<b>METODOLOGÍA</b> .....	40
6.1	Preparación de solución madre de Ácido 3,5-Dinitrosalicílico (DNS) a 20 ppm 40	
6.2	Máximo de Absorción .....	40
6.3	Curva de calibración .....	40
6.4	Cuantificación .....	40
6.5	Degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico (20 ppm) en el Reactor de Recirculación .....	41
6.6	Determinación de las mejores condiciones de degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico.....	42
6.7	Determinación de la cinética de degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico en el Reactor de Recirculación.....	42
6.8	Determinación de la cinética de degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico en el Reactor Solar CPC .....	42
6.9	Demanda química de oxígeno (DQO) y Carbono orgánico total (COT). Degradación secundaria.....	43
6.9.1	Muestras para análisis de DQO y COT .....	43
6.9.2	Demanda Química de oxígeno (DQO) .....	43
6.9.3	Carbono orgánico total (COT) .....	43
6.10	Ensayo de biotoxicidad.....	44
6.10.1	Incubación de la <i>Artemia Salina</i> .....	44
6.10.2	Análisis de sobrevivencia de <i>Artemia Salina</i> .....	44
7	<b>RESULTADOS</b> .....	45
7.1	Barrido espectral.....	45
7.2	Curva de calibración .....	45
7.3	Degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico (20 ppm) en el Reactor de Recirculación .....	46
7.3.1	Absorbancias obtenidas para las diferentes combinaciones de pH, Fe y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> estudiadas en el Reactor de Recirculación.....	47
7.4	Análisis ANOVA multifactorial en el software Statgraphics Centurion XV.....	50
7.5	Cinética de degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico en el Reactor de Recirculación .....	51



7.6	Cinética en el Reactor Solar (CPC) .....	52
7.7	Análisis de DQO y COT .....	56
7.8	Ensayo de biotoxicidad .....	56
7.8.1	Incubación de la <i>Artemia Salina</i> .....	56
7.8.2	Análisis de sobrevivencia de la <i>Artemia Salina</i> .....	58
8	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS</b> .....	59
8.1	Análisis ANOVA multifactorial en el software Statgraphics Centurion XV .....	59
8.2	Determinación del orden de reacción para la cinética de degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico en el Reactor de Recirculación .....	62
8.3	Determinación del orden de reacción para la cinética de degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico en el Reactor Solar CPC .....	67
8.4	Ensayo de biotoxicidad .....	71
8.5	Comparación de los resultados obtenidos con Fotocatálisis Heterogénea y Fotocatálisis Homogénea (Foto-Fenton) .....	72
9	<b>CONCLUSIONES</b> .....	78
10	<b>RECOMENDACIONES</b> .....	80
11	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	82



## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Ventajas y desventajas del uso de lámparas UV en la fotocatalisis .....	30
<b>Tabla 2.</b> Cantidades requeridas de los parámetros para preparar las soluciones a degradar .....	42
<b>Tabla 3.</b> Combinación de $H_2O_2$ , Fe y pH, usados en la degradación del DNS en el Reactor de Recirculación .....	42
<b>Tabla 4.</b> Distribución de los Nauplios en las soluciones de estudio para evaluar la biotoxicidad .....	44
<b>Tabla 5.</b> Combinación pH 2, $H_2O_2$ 300 ppm y Fe 500 ppm .....	47
<b>Tabla 6.</b> Combinación pH 2, $H_2O_2$ 500 ppm y Fe 300 ppm .....	47
<b>Tabla 7.</b> Combinación pH 2, $H_2O_2$ 500 ppm y Fe 500 ppm .....	47
<b>Tabla 8.</b> Combinación pH 2, $H_2O_2$ 300 ppm y Fe 300 ppm .....	48
<b>Tabla 9.</b> Combinación pH 3, $H_2O_2$ 300 ppm y Fe 300 ppm .....	48
<b>Tabla 10.</b> Combinación pH 3, $H_2O_2$ 300 ppm y Fe 500 ppm .....	48
<b>Tabla 11.</b> Combinación pH 3, $H_2O_2$ 500 ppm y Fe 300 ppm .....	49
<b>Tabla 12.</b> Combinación pH 3, $H_2O_2$ 500 ppm y Fe 500 ppm .....	49
<b>Tabla 13.</b> Valores de absorbancias de $A_T$ , $A_{DNS}$ y $A_{Fe}$ en los ensayos realizados con las combinaciones de pH, Fe y $H_2O_2$ . .....	50
<b>Tabla 14.</b> Datos para análisis ANOVA multifactorial.....	51
<b>Tabla 15.</b> Absorbancia de $Fe^{+3}$ y $Fe^{+2}$ a 334nm .....	51
<b>Tabla 16.</b> Variación del porcentaje de degradación con el tiempo en la cinética de degradación en el Reactor de Recirculación .....	52
<b>Tabla 17.</b> Reportes de la estación meteorológica El Lago el día 11 de marzo de 2014.....	53
<b>Tabla 18.</b> Variación del porcentaje de degradación con el tiempo en la cinética de degradación en el Reactor Solar CPC .....	55



<b>Tabla 19.</b> Valores obtenidos de DQO y COT para la solución madre de DNS a 20 ppm y las soluciones degradadas en el Reactor de Recirculación y Reactor Solar CPC .....	56
<b>Tabla 20.</b> Resultados de la prueba de biotoxicidad para las soluciones degradadas usando Artemia Salina.....	58
<b>Tabla 21.</b> Análisis de varianza para % Degradación - Suma de cuadrados Tipo III .....	59
<b>Tabla 22.</b> Mejores condiciones de degradación .....	61
<b>Tabla 23.</b> Datos requeridos para determinar el orden de reacción en el Reactor de Recirculación .....	62
<b>Tabla 24.</b> Compilación de datos para las regresiones lineales de la cinética en el Reactor de Recirculación.....	65
<b>Tabla 25.</b> Datos requeridos para determinar el orden de reacción en el Reactor Solar CPC.....	67
<b>Tabla 26.</b> Compilación de datos para las regresiones lineales de la cinética en el Reactor Solar CPC .....	70
<b>Tabla 27.</b> Mejores condiciones de degradación para Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton .....	72





## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1.</b> Absorbancia vs Concentración para pH 2 .....	45
<b>Gráfico 2.</b> Absorbancia vs Concentración para pH 3 .....	45
<b>Gráfico 3.</b> Temperatura de la estación meteorológica El Lago el día 11 de marzo de 2014.....	54
<b>Gráfico 4.</b> Radiación solar reportada por la estación meteorológica El Lago el día 11 de marzo de 2014.....	55
<b>Gráfico 5.</b> ANOVA multifactorial - % Degradación para Fe.....	59
<b>Gráfico 6.</b> ANOVA multifactorial - % Degradación para H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	60
<b>Gráfico 7.</b> ANOVA multifactorial - % Degradación para pH .....	61
<b>Gráfico 8.</b> Comportamiento de la concentración del DNS en la muestra de estudio de la cinética en el Reactor de Recirculación .....	62
<b>Gráfico 9.</b> Regresión lineal para el comportamiento de la concentración de DNS con el tiempo en el Reactor de Recirculación .....	63
<b>Gráfico 10.</b> Linealización de la regresión lineal para el comportamiento del Ln[DNS] con el tiempo en el Reactor de Recirculación .....	64
<b>Gráfico 11.</b> Linealización del inverso de la concentración de DNS en el tiempo para el Reactor de Recirculación.....	65
<b>Gráfico 12.</b> Comportamiento de la concentración del DNS en la muestra de estudio de la cinética en el Reactor Solar CPC .....	67
<b>Gráfico 13.</b> Regresión lineal para el comportamiento de la concentración del DNS con el tiempo en el Reactor Solar CPC .....	68
<b>Gráfico 14.</b> Linealización de la regresión lineal para el comportamiento del Ln[DNS] con el tiempo en el Reactor Solar CPC.....	69
<b>Gráfico 15.</b> Linealización del inverso de la concentración con el tiempo en el Reactor Solar CPC .....	70
<b>Gráfico 16.</b> Porcentaje de remoción de COT y DQO en soluciones de 20 ppm en DNS tratadas con tecnologías: Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton.....	73



**Gráfico 17.** Evolución de la degradación de DNS en función del tiempo de irradiación para los dos procesos degradativos en el Reactor Tipo Bach (Fotocatálisis Heterogénea) y en el Reactor de Recirculación (Foto-Fenton).....74

**Gráfico 18.** Porcentaje de remoción de DQO y COT en soluciones de 20 ppm tratadas con tecnologías: Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton .....75

**Gráfico 19.** Evolución de la degradación de DNS en función del tiempo de irradiación para el proceso degradativo en el Reactor Solar CPC por Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton.....76



## LISTA DE ILUSTRACIONES

<b>Ilustración 1.</b> Molécula del Ácido 3,5- Dinitrosalicílico.....	25
<b>Ilustración 2.</b> Espectro electromagnético .....	26
<b>Ilustración 3.</b> Esquema de una lámpara UV artificial.....	29
<b>Ilustración 4.</b> Molécula del Peróxido de hidrógeno.....	31
<b>Ilustración 5.</b> Molécula del Cloruro férrico .....	33
<b>Ilustración 6.</b> Radiación solar reflejada en un colector CPC .....	34
<b>Ilustración 7.</b> Superficie del reactor CPC .....	35
<b>Ilustración 8.</b> Morfología de los quistes secos.....	39
<b>Ilustración 9.</b> Morfología de la Artemia, hembra adulta y detalle de las antenas desarrolladas en un macho adulto. ....	39
<b>Ilustración 10.</b> Morfología de un Nauplio de Artemia.....	39
<b>Ilustración 11.</b> Esquema del sistema de funcionamiento del Reactor de Recirculación empleado.....	46
<b>Ilustración 12.</b> Representación esquemática del Reactor Solar CPC .....	52
<b>Ilustración 13.</b> Incubación de la Artemia Salina por 48 horas .....	57
<b>Ilustración 14.</b> Artemia Salina y Nauplios en jabonera después de 48 horas de incubación.....	58
<b>Ilustración 15.</b> Fotografía de los Nauplios en las soluciones de prueba por 24 horas.....	72



## RESUMEN

El creciente problema medioambiental que constituyen los vertimientos procedentes principalmente de la industria y la agricultura, ha llevado a generar y proponer alternativas de reducción de la contaminación. En éste sentido, los procesos avanzados de oxidación (PAO's), se han convertido en una herramienta importante y muy aplicada, ya que son capaces de degradar completamente y convertir en productos inocuos y/o biodegradables un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos.

El presente estudio reúne los resultados de aplicar el proceso Foto-Fenton a una muestra de Ácido 3,5- Dinitrosalicílico (DNS) con una concentración de 20 ppm. El proceso Foto-Fenton consiste en tratar la carga contaminante con una combinación de  $H_2O_2$  y  $FeCl_3$  en condiciones ácidas y en presencia de radiación ultravioleta.

Se determinaron las mejores condiciones de operación en el Reactor de Recirculación mediante análisis ANOVA multifactorial para los porcentajes de degradación con combinaciones de pH (2,0 y 3.0),  $H_2O_2$  (300 y 500 mg/L) y  $FeCl_3$  (300 y 500 mg/L) obteniéndose como mejores: pH 3.0, 300 mg/L de  $H_2O_2$  y 500 mg/L de  $FeCl_3$ . Dichas condiciones se aplicaron en el Reactor de Recirculación haciendo uso de una fuente de iluminación Philips TL-D 36W/18 Black SLV centrada en 365 nm y en el Reactor Solar CPC en 90 minutos de operación durante un día con radiación solar promedio de  $539,67 W/m^2$  y 215,33W sobre la superficie del colector; estableciendo de ésta forma la cinética de fotodegradación para el DNS en la que se presentaron unos valores de degradación primaria de 83,88% y 76,18% en el Reactor de Recirculación y Reactor Solar CPC respectivamente y unos valores de remoción de materia orgánica, medida como COT del 61,1% en el Reactor de Recirculación y del 67,78% en el Reactor Solar CPC.

El estudio permitió determinar la eficiencia del método Foto-Fenton y su mayor grado de degradación para el DNS en comparación con la Fotocatálisis Heterogénea, cuyo análisis se llevó a cabo en el año 2012 en la Escuela de Química de la Universidad Tecnológica de Pereira.



## ABSTRACT

The increasing environmental issue built by the discharges of wastewater produced by the industry and the agriculture, has taken people to propose and develop alternatives for reducing pollution. This way, advanced oxidation processes (AOP'S) have become into an applied and very important tool, given that they are capable of degrading and turn a great quantity of organic and inorganic compounds into innocuous and biodegradable ones.

This paper reports the study of the Photon Fenton process applied on a sample of 3,5 - Dinitrosalicylic acid (DNSA) in a concentration of 20 ppm. The object of this process is treating the contaminated sample with a combination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub> in acid conditions and with the presence of UV radiation.

The best operation conditions for the recirculating reactor were determined by multivariate ANOVA analysis for the percentages of the degradation with different combinations of pH (2,0 and 3,0), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (300 mg/L and 500 mg/L) and FeCl<sub>3</sub> (300 mg/L and 500 mg/L); best results were got with pH 3,0 , 300 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L and 500 mg FeCl<sub>3</sub>/L. These conditions were applied at the recirculating reactor using a TL-D 36W/18 Black SLV source of illumination Philips in a wavelength of 365 nm and at the CPC solar reactor with 90 minutes of operation during 1 day with an average solar radiation of 539,67 W/m<sup>2</sup> and 215,33 W over the collector surface; this way, the photodegradation kinetics for the DNSA was established with a value of organic matter removal determined as Total Organic Carbon (TOC) = 61,1% in the Recirculating reactor, and TOC = 67,78% in the CPC Solar Reactor.

This study allowed to determinate the Photo Fenton method efficiency and that this one has a better degree of degradation for the DNSA compared with the Heterogeneous photocatalysis method, which study was made in the School of Chemistry at the Technological University of Pereira in 2012.



## 1 INTRODUCCIÓN

La protección de Medio Ambiente es una idea de gran importancia que ha tomado fuerza en las últimas décadas. No cabe duda que la industria es el motor del crecimiento económico, pero se sabe además que prácticamente toda actividad humana, ya sea a nivel industrial o doméstico, genera residuos y existe una relación directa entre el nivel de vida de una sociedad o país y la cantidad de residuos generados. Además cabe resaltar que el volumen de residuos crece de forma exponencial con respecto al nivel de industrialización de un país. Los problemas a los que se debe enfrentar la sociedad actual en función al uso del agua, en lo que se refiere a contaminantes biológicos y químicos, con los niveles de metales pesados, con el uso intensivo de nutrientes y con los contaminantes orgánicos a niveles de ultra-traza, supone un reto científico en generar algunas herramientas para resolver dichas categorías de problemas con los riesgos ambientales que éstas implican (Vásquez, 2002), que están todavía lejos de encontrarse bajo control y cuya solución constituye, en éste punto, una de las principales preocupaciones sociales. Queda claro que se necesitan procedimientos innovadores para enfrentar un amplio espectro de problemas, que varía notablemente en la escala de su aplicación y en la complejidad de los problemas a resolver.

Los procesos y tecnologías de que se dispone en la actualidad para el tratamiento de contaminantes en agua son muy diversos. Las técnicas de tratamiento de residuos en agua que se usan con más frecuencia en la actualidad se pueden dividir en los siguientes grupos generales: tratamientos naturales, tratamientos primarios, tratamientos secundarios y tratamientos terciarios, que comprenden a los procesos avanzados de oxidación (PAO's). Los procesos de oxidación avanzada (PAO's) han sido los pioneros en el tratamiento de aguas residuales con contaminantes emergentes, produciendo bajas cantidades de lodos y se están convirtiendo en una alternativa viable tanto técnica como económica para este tipo de aplicaciones (Girona). Este proyecto está enfocado en una tecnología conocida como Fotocatálisis homogénea que pertenece a los llamados Procesos de Oxidación Avanzados, que podría ayudar a solucionar los desafíos de tratamiento de estos compuestos no biodegradables y tóxicos, para el caso de estudio, el Ácido 3,5-Dinitrosalicílico (DNS).

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis homogénea es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocatalisis homogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. De otro modo, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental; el proceso, constituye un claro ejemplo de



tecnología sostenible. La etapa de estudio y aplicación de dichas tecnologías en la que nos encontramos actualmente, se caracteriza por tener una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología asociada, enfocada en aquellas aplicaciones iniciales que parecen más prometedoras. Ya no se cree que el proceso de fotocatalisis, tal y como se conoce y se define en la actualidad, pueda ser algo universal, como se pensó en un principio, pero en cambio se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, desarrollada adecuadamente, puede resultar viable y competitiva.



## 2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La crisis de la sociedad actual con respecto a los temas ambientales se estructura en la convergencia de varios aspectos interdependientes como: cambio climático, la disminución de la disponibilidad del agua, la disminución de las tierras fértiles, la pérdida de la biodiversidad, la contaminación de los efluentes de aguas, los cuales, en su mayoría son causados por el hombre.

La química para muchas personas ha sido generadora de muchos de estos problemas, sin embargo, los laboratorios de química pueden dar un salto tecnológico para que sus actividades se enmarquen en la filosofía del desarrollo sostenible, disminuyendo así los impactos ambientales derivados de su actividad.

A pesar de que la mayoría de los laboratorios de química generan pequeñas cantidades de residuos peligrosos y no peligrosos en Colombia, la Contraloría General ha hecho evaluación de la política nacional de manejo de residuos, pero específicamente en lo que respecta a los residuos de laboratorios del país las entidades encargadas de dicho seguimiento son las Corporaciones Autónomas regionales o algún otro ente de control, pero a pesar de ello son muy pocos los registros que existen sobre el control de planes de gestión de residuos.

En nuestra institución se realiza la práctica “Catálisis enzimática: Inversión de la sacarosa” en el laboratorio de Fisicoquímica II, en la cual se emplea al método DNS (técnica de miller), la cual es una técnica colorimétrica que emplea ácido 3,5 dinitrosalicílico para la hidrólisis de polisacáridos presentes en una muestra. Esta técnica sirve para cuantificar los azúcares reductores producidos durante una fermentación o para cuantificar los productos de una reacción enzimática.

Para ayudar en el tratamiento de aguas residuales cargadas de DNS, se pretende dar un salto tecnológico al investigar sobre los procesos de oxidación avanzada como es la Fotocatálisis Homogénea o Foto-Fenton, ya que un tratamiento biológico sería insuficiente para degradar dicho compuesto, además se compararán los resultados del presente estudio con el estudio previo realizado en la Universidad Tecnológica de Pereira, sobre la degradación éste contaminante por medio de la fotocatalisis heterogénea, generando los siguientes interrogantes:

¿Es la Fotocatálisis Homogénea en un Reactor de Recirculación un método eficiente en la degradación del DNS de las aguas residuales de los laboratorios de la Escuela de Química en la Universidad Tecnológica de Pereira?, ¿Es más eficiente este método en la degradación del DNS que el de Fotocatálisis Heterogénea?





### 3 JUSTIFICACIÓN

La humanidad genera cada vez más enormes cantidades de residuos de todo tipo, cuya gestión se está transformando en uno de los más grandes problemas y retos que tiene como deber la sociedad moderna. En este contexto, la conciencia conservacionista surgida a partir de los años 70s, ha hecho generar normativas muy diversas, basadas en el reciclado y la reutilización de los materiales ya utilizados. Sin embargo, un volumen muy significativo de residuos no puede ser reciclado ni reutilizado, por motivos diversos: pueden ser materiales para los que no se encuentren usos adecuados de momento, o cuyo empleo represente un riesgo para la salud o para el medio ambiente. Éstos últimos, son los denominados “residuos peligrosos” (Martínez, 2005).

Entre dichos residuos, los más preocupantes desde el punto de vista medioambiental son los denominados no biodegradables o persistentes ya que, en caso de no recibir un tratamiento específico para su destrucción o inactivación, pueden afectar a los distintos compartimentos medioambientales. A partir de ahí, pueden producir una serie de daños muy diversos e irreversibles que van desde el deterioro o desaparición de un entorno determinado hasta la alteración de la salud de los individuos que viven en dicho entorno y en general, a la salud pública.

Hasta hace relativamente pocos años, el vertido de residuos en la naturaleza ha sido el medio de eliminarlos, hasta que la capacidad auto-depuradora del medio ambiente ha dejado de ser suficiente. Éstos han sobrepasado con creces los niveles permitidos, provocando una contaminación del medio ambiente que hace inservibles nuestros recursos naturales para determinados usos y alteran sus características. El principal problema lo constituyen los vertidos procedentes de la industria y la agricultura, aunque la población también juega un papel destacado en la contaminación del medio ambiente. Plaguicidas, fertilizantes, detergentes, fenoles y otros productos químicos son arrojados sin tratamiento directamente a la naturaleza, a través de vertederos, controlados o incontrolados y situados sin una estrategia de tratamiento (García, 2009).

Hoy día resulta evidente que el agua es un recurso natural preciado y escaso cuyo cuidado constituye, además, una de las principales preocupaciones sociales. Como consecuencia, las normativas legales imponen criterios cada vez más estrictos para lograr una mayor y mejor depuración de las aguas.

Los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's), son particularmente atractivos, ya que son capaces de degradar completamente y convertir en productos inocuos y/o biodegradables un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos.



Una gran proporción de los PAO's se basan en la generación in situ de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{HO}$ ), los cuales reaccionan rápidamente y en forma no selectiva debido a su gran capacidad oxidante.

Este proyecto está enfocado en la aplicación del fotofenton, una tecnología que hace parte de los procesos de oxidación avanzada (PAO's) y que podría ayudar a solucionar los problemas de tratamiento de estos compuestos no biodegradables y tóxicos. Posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos, que no son tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad.



## 4 OBJETIVOS

### 4.1 Objetivo general

Estudiar la degradación del Ácido 3,5- Dinitrosalicílico (DNS) mediante Fotocatálisis Homogénea, en el Reactor de Recirculación y Reactor Solar CPC y comparar los resultados obtenidos en este estudio con los resultados del trabajo de grado: Evaluación de la degradación por Fotocatálisis Heterogénea en un Reactor Artesanal y Heliofotocatalítico del Ácido 3,5-dinitrosalicílico, en la Universidad Tecnológica de Pereira en el año 2012.

### 4.2 Objetivos específicos

- Determinar las mejores condiciones de degradación del DNS mediante el análisis estadístico de varianza ANOVA multifactorial aplicado a los resultados fotométricos de las combinaciones de pH,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Establecer la cinética de la fotodegradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico en el Reactor de Recirculación y Reactor Solar CPC, bajo las mejores condiciones encontradas y a partir de ésta, el orden de reacción.
- Analizar la degradación primaria del Acido 3,5-Dinitrosalicílico por fotometría de absorción y estudiar su degradación secundaria por medio de los parámetros: DQO y COT.
- Realizar un ensayo de actividad biológica usando *Artemia salina* para establecer el grado de biotoxicidad antes y después de la cinética de reacción.
- Comparar los resultados obtenidos en este estudio con los resultados del trabajo de grado: Evaluación de la degradación por Fotocatálisis Heterogénea en un Reactor Artesanal y Heliofotocatalítico del Ácido 3,5-dinitrosalicílico, en la Universidad Tecnológica de Pereira en el año 2012.



## 5 MARCO DE REFERENCIA

### 5.1 Marco teórico

La degradación del DNS ha sido estudiada en la Universidad Tecnológica de Pereira mediante fotocatalisis heterogénea y solar en el trabajo de grado realizado por las estudiantes Ángela María Carvajal Gómez y Leidy Johana Jiménez Coqueco del programa de Química Industrial de la Universidad Tecnológica de Pereira en el año 2012. En el proceso se encontró, después de realizar un análisis multivarianza ANOVA con diferentes combinaciones de pH,  $H_2O_2$  y  $TiO_2$ ; que a pH 4, 300ppm de  $H_2O_2$  y 0,7g/L de  $TiO_2$  se obtiene una degradación primaria de 96,7% con una longitud de onda de ensayo de 336nm. En el proceso de estudio en el reactor Heliofotocatalítico CPC, se obtuvo una degradación de 53,37% en 450 minutos en un día de radiación solar promedio de 253,11  $W/m^2$  (Angela María Carvajal Gómez, 2012).

#### 5.1.1 Fotocatálisis Homogénea

Muchas son las investigaciones sobre el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos y muchas las tecnologías aplicadas para tal fin. Sin embargo, no todas son eficientes en la degradación total, tanto del contaminante primario como de sus productos de degradación. Las tecnologías convencionales para la degradación de contaminantes incluyen tratamientos químicos, térmicos y biológicos.

En la actualidad existe un creciente interés en la búsqueda de metodologías alternativas o complementarias a los tratamientos convencionales y/o al mejoramiento de las ya existentes. Una de éstas alternativas es la Fotocatálisis homogénea o Foto-Fenton. Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba  $HO^\bullet$  (Bigda, 1995). Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe(II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica.

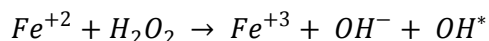
El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído (Bigda, 1995). Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO (Xavier Domènech). También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas

municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pre tratamiento de compuestos no biodegradables.

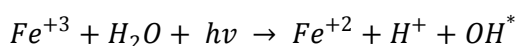
Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno, no se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo y el diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de Fe(II) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, es decir, necesita una alta concentración de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para el atrapamiento de HO<sup>•</sup>. A pH > 5 se genera Fe (III) particulado; si bien se generan así lodos que obligan a su posterior gestión, es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente (Xavier Domènech).

### 5.1.2 Mecanismo de la Fotocatálisis Homogénea

La tecnología Foto-Fenton es usualmente utilizada cuando se requiere una alta reducción de Demanda Química de Oxígeno. En este proceso el reactivo de Fe (II) se oxida a Fe(III) descomponiendo el peróxido de Hidrógeno para formar radicales hidroxilo (*Reacción 1*), el empleo de la radiación UV-VIS incrementa el poder de oxidación principalmente por la foto-reducción de Fe(III) a Fe(II) la cual produce más radicales hidroxilo (*Reacción 2*) y de esta forma se establece un ciclo en el reactivo de Fenton y se producen los radicales hidroxilo para la oxidación de compuestos orgánicos; adicionalmente es posible usar la radiación solar, lo que eliminaría el costo de la radiación UV (Chen, 2009).

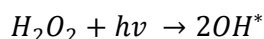


*Reacción 1*

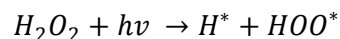


*Reacción 2*

El hecho de que esta reacción genera radicales hidroxilos ha sido probado químicamente. Se observó también que el ión férrico acelera la foto-descomposición del peróxido de hidrógeno ya que la fotólisis directa de soluciones ácidas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da radicales OH<sup>•</sup> como fotoproducto primario (*Reacción 3*) junto con pequeñas cantidades de radicales OOH<sup>•</sup> (*Reacción 4*).



*Reacción 3*



*Reacción 4*

Recientemente se ha descubierto cómo la radiación UV/visible acelera las reacciones fenton ( $H_2O_2/Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ), favoreciéndose así la degradación de contaminantes orgánicos, incluidos compuestos aromáticos y alifáticos. Este reactivo presenta una mayor efectividad a pH menor de 3, ya que a pH mayor de 3 ocurre la aparición de hidróxidos de hierro como precipitados coloidales, lo cual hace necesaria su separación mediante un proceso adicional de tipo coagulación, sedimentación o filtración. Además, algunos intermediarios de reacción pueden alterar la reactividad del hierro debido a la formación de complejos. Cuando se tienen pH inferiores a 3 la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone el  $H_2O_2$  en  $O_2$  y en  $H_2O$ .

La principal ventaja del proceso Foto-Fenton con respecto al  $TiO_2$  (fotocatálisis heterogénea) es su mayor sensibilidad a la luz de hasta una longitud de onda de 580nm, lo que podría suponer más aprovechamiento de la energía solar que con el proceso mediante  $TiO_2$ . Otra ventaja del proceso de Foto-Fenton es que la profundidad de penetración de la luz es grande. El catalizador está en disolución permitiendo la penetración de la luz en función de la concentración del hierro añadido. En el caso del  $TiO_2$ , al ser un sólido en suspensión, la transferencia de luz en el seno de la reacción es muy compleja y a menudo se convierte en limitante al diseñar reactores fotocatalíticos (García, 2009). Uno de los parámetros a optimizar es la concentración del catalizador. Sin embargo, en el caso del foto-Fenton, es mucho más sencillo, pudiéndose controlar la absorción de luz mediante el ajuste correcto de la concentración de hierro. Además, como la solución es homogénea, el contacto entre el contaminante y el agente oxidante es mejor. Las principales desventajas son el bajo pH requerido (menor que 3, para evitar la precipitación de hidróxidos de hierro) y la necesidad de separar el hierro después de concluida la reacción.

Ha sido demostrado que mediante foto-Fenton se pueden destruir fenoles, fenoles clorados y plaguicidas en medio acuoso, así como reducir la demanda química de oxígeno (DQO) en diferentes aguas residuales. Este método se ha ensayado satisfactoriamente para el tratamiento de aguas residuales, contaminadas con contaminantes fenólicos, colorantes, ácidos carboxílicos, compuestos aromáticos nitrogenados y para la degradación de plaguicidas disueltos en agua.

### **5.1.3 Parámetros que influyen en el proceso Foto-Fenton**

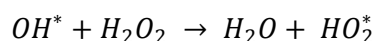
#### **5.1.3.1 Efecto del pH**

Los procesos Fenton y foto-Fenton, tienen una actividad catalítica máxima a un pH de 2,8 aproximadamente. El pH influye en la generación de radicales hidroxilo y por ello, en la eficiencia de la oxidación. Para valores del pH por encima de 3, la

degradación disminuye drásticamente, aparecen precipitados de hidróxido de hierro y disminuye la cantidad de  $Fe^{2+}$  en solución.

#### 5.1.3.2 Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno

La velocidad de degradación aumenta con la cantidad de peróxido de hidrógeno, debido a la mayor producción de radicales hidroxilo, no obstante, a partir de una determinada cantidad de  $H_2O_2$ , la velocidad de la reacción puede verse negativamente afectada, debido posiblemente a la auto-descomposición del  $H_2O_2$  en oxígeno y agua, por recombinación con radicales hidroxilo (*Reacción 5*).

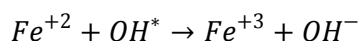


*Reacción 5*

La concentración de peróxido de hidrogeno óptima depende de la naturaleza y concentración del compuesto a tratar y de la concentración de hierro.

#### 5.1.3.3 Efecto de la cantidad de sal de hierro

Igual que en el caso del peróxido de hidrógeno, la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de sal empleada, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción (Cataluña). Esto puede deberse al aumento de la turbidez de la disolución, que dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso foto-Fenton, o a la reacción del  $Fe^{2+}$  con radicales hidroxilo (*Reacción 6*).



*Reacción 6*

Varios autores han propuesto una relación molar óptima,  $H_2O_2$ /hierro, entre 10 y 25 (CLEMENTE).

#### 5.1.3.4 Características del catalizador ( $Fe^{+2}$ )

Este metal es un buen agente reductor y, dependiendo de las condiciones, puede oxidarse hasta el estado 2+ 3+ o 6+. En la mayor parte de los compuestos de hierro está presente el ion ferroso, hierro (II), o el ion férrico, hierro (III), como una unidad distinta. Con los ácidos oxidantes se forma  $Fe^{3+}$ .

### 5.1.4 Control del proceso

Durante el transcurso de oxidación de la materia orgánica, pueden aparecer y desaparecer diversos productos intermedios difíciles de analizar para llegar a la completa mineralización del contaminante. Por lo tanto, para poder verificar la viabilidad del proceso fotocatalítico como técnica para la degradación de contaminantes, resulta importante demostrar la eliminación no solo de los compuestos iniciales, sino también de todos los compuestos intermedios que se generen, hasta la completa desaparición de todos los compuestos no deseables,



aún en el caso de tener inicialmente un único contaminante. Dada la elevada dificultad de seguimiento de todos los productos intermedios posibles, se puede seguir la evolución del proceso de fotocatalisis de forma fiable mediante el seguimiento del carbono orgánico total (TOC), obteniendo valores concordantes con las concentraciones de los compuestos finalmente remanentes (García, 2009).

En definitiva, en las aplicaciones prácticas del proceso de degradación oxidativa, no basta la mera desaparición de los contaminantes; es imprescindible también la conversión de, al menos un importante porcentaje de carbón orgánico en carbón inorgánico, en forma de  $\text{CO}_2$ . El fin del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico, para asegurar que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso fotocatalítico han sido degradados. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo. Por lo tanto, para un adecuado seguimiento del proceso fotocatalítico se utiliza una amplia variedad de mediciones químicas, algunas de las más importantes son: Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Total (TOC) y Toxicidad.

### **5.1.5 Lámparas UV**

Las aplicaciones prácticas de la radiación ultravioleta (UV) comenzaron en 1901 cuando se consiguió producir esta luz artificialmente. Esta técnica se consideró importante para la desinfección del agua cuando se comprobó que el cuarzo era uno de los pocos materiales casi totalmente transparente a la radiación UV, lo que permitió la envoltura protectora de los tubos. Sin embargo, la popularidad del cloro y sus derivados, asociados a su bajo coste de aplicación hicieron que se retardara la producción de equipos hasta la década de 1950 y más aún hasta 1970, año en que las lámparas comienzan a ser fiables y de vida prolongada.

Las lámparas fluorescentes como fuentes emisoras de luz se basan en 2 principios físicos: Luminiscencia y Fluorescencia. Como luminiscentes se conocen todos aquellos fenómenos luminosos cuya causa no obedece a la temperatura de una sustancia, mientras que la fluorescencia es un fenómeno de luminiscencia de ciertas sustancias, cuya excitación se debe al efecto de radiaciones, en la mayoría de casos de luz UV.

### **5.1.6 Procesos fotocatalíticos basados en la luz solar**

De entre todos los PAO's aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar son de especial interés, ya que se eliminaría la desventaja que tienen estos procesos del consumo de energía mediante lámparas, ya que éstas son sustituidas por el sol. Estos procesos son la fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  y fotocatalisis homogénea con foto-fenton.



La descontaminación de aguas contaminadas mediante fotocátalisis solar es en la actualidad una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar. Esto no es sólo debido a que es una excepcional demostración de la aplicación de la energía solar a la conservación medioambiental, sino que, al contrario de la mayoría de los procesos fotoquímicos, su versatilidad permite que sea empleada con mezclas complejas de contaminantes (IBAÑEZ, 2010).

### 5.1.7 Ácido 3,5-Dinitrosalicílico

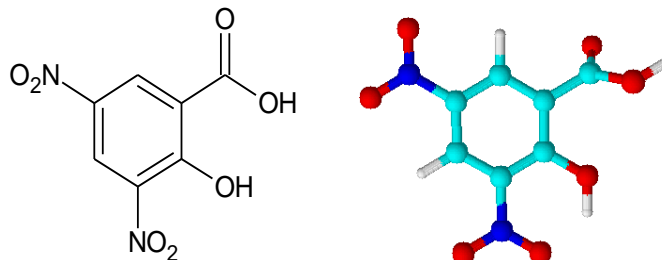


Ilustración 1. Molécula del Ácido 3,5- Dinitrosalicílico

El método de DNS se utiliza regularmente para determinar la concentración de azúcares reductores en los hidrolizados de biomasa. Este método se utiliza principalmente en los laboratorios de docencia del programa de Química Industrial de la Universidad Tecnológica de Pereira en la práctica del Laboratorio de Físicoquímica II: “Catálisis Enzimática: Inversión de la Sacarosa”. Sin embargo, debido a su toxicidad, no se recomienda su vertido directo a la alcantarilla, transformándolo en un residuo potencialmente peligroso para las aguas residuales. Cada semestre, la escuela de Química genera cerca de 20 L de este residuo, el cual se ha mantenido en salas de almacenamiento.

## 5.2 Marco conceptual

### 5.2.1 Procesos avanzados de oxidación (PAO's)

Los procedimientos avanzados de oxidación (Advanced oxidation processes = PAO) se definen como “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio”. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales HO· y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono (O<sub>3</sub>), peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), radiación ultravioleta y fotocátalisis. Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad; pero lo que en un proceso de producción puede ser una desventaja, es sin embargo una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales (Girona).

### 5.2.2 Fotocatálisis Homogénea

Se define fotocatalisis homogénea como la reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador que está disuelto en agua. Es uno de los PAO's que se ha desarrollado con buenas perspectivas en la actualidad. La adición de sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno, conocida como reactivo Fenton (descrito por H.J.H. Fenton a finales del siglo XIX) (García, 2009), es uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilo resultando así uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácidos. El hierro puede ser añadido como sal ferrosa o férrica. Mediante la absorción de la energía solar por medio de sales hierro y en presencia de peróxido de hidrógeno, se inicia la generación de los radicales OH•, especie capaz de oxidar la materia orgánica disuelta en el agua a tratar. Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable.

### 5.2.3 Fotólisis mediante radiación ultravioleta

Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados el tiempo necesario para experimentar reacciones.

La radiación ultravioleta es la componente del espectro electromagnético situado entre los rayos X y la luz visible, con una longitud de onda entre 100 y 400 nm. Se divide en cuatro bandas: UV-A (315 – 400 nm); UV-B (280 – 315 nm), UV-C (200 – 280 nm) y UV-vacío (40 – 200 nm). Las más utilizadas con fines ambientales son UV-A y UV-C.

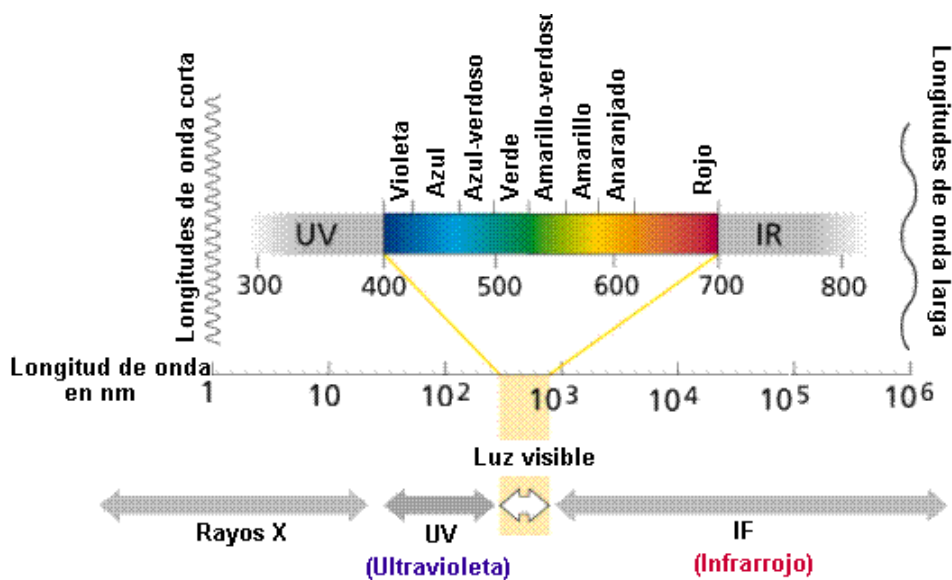


Ilustración 2. Espectro electromagnético

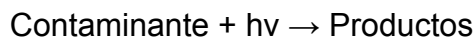


La radiación UV se caracteriza por presentar longitudes de onda muy próximas a las de la luz del sol. Los parámetros más importantes en el tratamiento de aguas usando la radiación UV, son:

- ✓ Longitud de onda: en el intervalo 240 - 280 nm (UV-C) se obtiene la máxima eficiencia en el proceso fotocatalítico.
- ✓ Calidad del agua: la temperatura del agua tiene poca influencia en la eficacia de la luz UV, pero afecta al rendimiento operativo de la lámpara cuando la misma está inmersa en el agua. La radiación UV es absorbida por el agua, pero en mucho mayor grado es absorbida por los sólidos en suspensión o disueltos, turbidez y color.
- ✓ Intensidad de la radiación: a menor distancia del agua respecto al punto de emisión de los rayos, mayor será la intensidad de los mismos y por tanto más eficiente el proceso Fotocatalítico.
- ✓ Tiempo de exposición: como cualquier otro oxidante, el tiempo de exposición es vital para asegurar un buen desempeño del proceso.

Es un hecho conocido que la radiación UV es capaz de romper moléculas complejas, por lo que puede utilizarse en el tratamiento de diferentes efluentes. Actúa mediante la interacción con las moléculas presentes en el medio líquido provocando en la mayoría de los casos, una ruptura de los enlaces químicos. Para que la fotólisis ocurra es necesario la absorción de un fotón por la molécula y además que la energía del fotón exceda la energía del enlace que se quiere destruir. Además, estos fotones serán los encargados de formar radicales libres que experimenten una serie de reacciones en cadena para dar los productos de reacción. Los radicales libres pueden generarse por homólisis de enlaces débiles, o bien por transferencia electrónica desde el estado excitado de la molécula orgánica hacia el oxígeno molecular, originándose el radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), o hacia otros reactivos químicos como el peróxido de hidrógeno, en cuyo caso se producen radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ).

La radiación UV procedente del sol u otro foco radiante como las lámparas artificiales UV (lámparas de mercurio de baja y media presión o arcos de Xe/Hg), es la causante de la fotólisis directa de la molécula contaminante en subproductos. (*Reacción 7*).



*Reacción 7*

La estequiometría no suele ser fácil de definir debido a que no toda la radiación será absorbida a consecuencia de apantallamientos por sólidos en suspensión, y no todos los fotones incidentes serán lo suficientemente energéticos como para dar lugar a la formación de productos. Por esta razón, se suele definir un



rendimiento cuántico ( $\Phi$ ) para la reacción fotoquímica basado en la relación de moles de producto formado y el número de moles de fotones absorbidos por el contaminante.

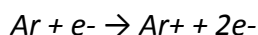
Se deben considerar tres aspectos fundamentales en el momento de decidir la conveniencia de un determinado método fotolítico:

- ✓ Capacidad de absorber radiación de la longitud de onda incidente por parte de los compuestos a degradar.
- ✓ Rendimiento cuántico de los mismos.
- ✓ Estabilidad y simplicidad de los productos de fotodegradación.

Mediante fotólisis UV se han tratado aguas residuales que contienen compuestos aromáticos clorados y nitrogenados, fenoles, compuestos alifáticos halogenados, aceites, colorantes, pesticidas y efluentes de la industria de acero. Sin embargo, la aplicación de radiación UV de forma individual presenta baja eficacia en la degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua, por lo que este sistema no es lo suficientemente energético y no consigue la mineralización completa de los compuestos químicos estudiados incluso cuando se tienen tiempos de aplicación de radiación relativamente largos. Por ello, resulta necesario el estudio de combinaciones entre agentes oxidantes químicos y radiación UV, debido a que este proceso oxidativo se considera lento en la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$  (Xavier Domènech, PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES).

#### 5.2.4 Lámparas UV

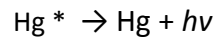
Las lámparas convencionales consisten en un tubo cilíndrico de cuarzo sellado, equipado con electrodos de tungsteno en los extremos, que contienen mercurio (metal o vapor) y un gas inerte en su interior (generalmente argón). Cuando se aplica una diferencia de voltaje a través de los electrodos, los electrones libres que existen dentro del tubo viajan a grandes velocidades, dirigiéndose del cátodo al ánodo y chocando con los átomos del gas inerte por lo que éste se ioniza por desplazamiento de electrones de la corteza del átomo a órbitas más externas y energéticas. El átomo de argón ionizado puede posteriormente excitar e ionizar al átomo de mercurio.



*Reacción 8*



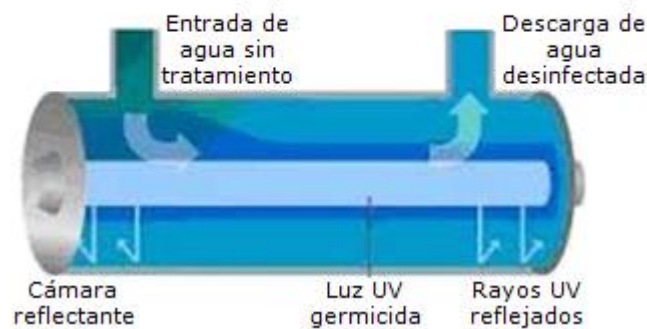
*Reacción 8*



*Reacción 10*

Finalmente, el átomo de Hg electrónicamente excitado pierde su energía emitiendo radiación, cuyo espectro dependerá de la estructura atómica del gas o vapor metálico empleado y de su presión. Por tanto, las lámparas emiten radiación UV debido a una transición energética producida en los átomos de mercurio.

### Radiación Ultravioleta



*Ilustración 3. Esquema de una lámpara UV artificial*

Las lámparas de radiación UV se pueden dividir en lámparas de baja, media o alta presión. Existen diferencias respecto a la energía y espectro UV entre ellas, lo que supone una diferencia en la eficiencia y aplicaciones para estos tipos de lámparas.

- ✓ Lámparas UV de baja presión: son las más utilizadas, puesto que son de manejo fácil, similar al de los fluorescentes convencionales. La longitud de onda emitida es de 254 nm.
- ✓ Lámparas UV de media presión: requieren conocimientos tecnológicos más avanzados puesto que suelen funcionar mediante un transformador y emiten luz policromática. Las longitudes de onda emitidas cubren totalmente la banda UV-C.
- ✓ Lámparas UV de alta presión: operan a presiones de aproximadamente 10 atmósferas.

Actualmente, está en pleno auge la producción de radiación UV mediante tubos o lámparas fluorescentes rellenos de argón, con una pequeña cantidad de vapor de mercurio a baja presión, de forma que emiten radiación ultravioleta al paso de la corriente. La pared interna del tubo está recubierta con una capa de fósforo, que hace de filtro. A bajas presiones, en el vapor de mercurio hay una línea espectral

predominante de 253,7 nm, que es eficientemente absorbida por el fósforo. Esto conduce a una reemisión de radiaciones de mayor longitud de onda, por un fenómeno de fluorescencia, dependiente de la naturaleza química del material de fósforo. Los compuestos fosfóricos tienen capacidad para producir la fluorescencia en la región visible (tubos fluorescentes para iluminación), en la UV-A o en la UV-B. En la aplicación práctica de estos elementos, las lámparas pueden estar suspendidas fuera del líquido o sumergidas en él. En las unidades de luz UV de lámparas sumergidas, se debe proveer un espacio aislado donde se ubica la lámpara, lo que se logra rodeando la misma con una camisa de cuarzo que es un material transparente a los rayos. Debido a que los vidrios ordinarios atenúan casi por completo la energía correspondiente a esta región, debe utilizarse un vidrio especial o de cuarzo para asegurar su transmisión.

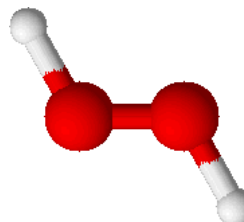
Las lámparas se sustituyen por otras después de haber perdido entre 25 - 30% de la luz UV que emitían inicialmente. Estas lámparas tienen una duración de aproximadamente 10.000 horas, lo que en términos prácticos significa una vida útil de nueve meses a un año de trabajo sin interrupción.

En la tabla 1 se muestran las principales ventajas e inconvenientes en la utilización de lámparas UV para llevar a cabo el proceso fotocatalítico en la degradación de contaminantes (Sánchez).

<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
Sencillez de operación y mantenimiento	Consumo eléctrico
Ningún producto químico involucrado	No hay efecto residual
No modifica las propiedades organolépticas del agua	Los costos del equipo son superiores comparados con la cloración
Costos reducidos de operación	Tratamiento de aguas con elevada turbidez y color, puesto que en estos casos se requiere un tratamiento previo.

*Tabla 1. Ventajas y desventajas del uso de lámparas UV en la fotocatalisis*

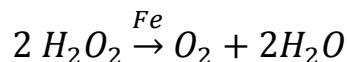
### 5.2.5 Peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



*Ilustración 4. Molécula del Peróxido de hidrógeno*

El peróxido de hidrogeno, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se ha utilizado durante varios años para el tratamiento de efluentes industriales y de aguas potables, principalmente con el objetivo de eliminar materia orgánica.

Comparado con otros oxidantes, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se utiliza ampliamente en la industria debido a que no produce compuestos clorados, su uso no genera precipitados porque es totalmente miscible en agua por lo que no comporta problemas de solubilidad, no es muy caro, es seguro y fácil de manejar, y no representa amenaza para el medio ambiente puesto que se descompone en agua y oxígeno (*Reacción 11*). Además no es biocida, por lo que no afecta a un tratamiento biológico posterior y tiene la capacidad de producir radicales hidroxilo vía catálisis, bien sea en presencia o ausencia de radiación para degradar compuestos refractarios y poco biodegradables.

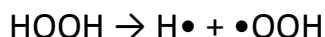


*Reacción 11*

El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un oxidante versátil, simplemente ajustando factores como el pH, temperatura, dosis, tiempo de reacción y adición de catalizadores puede oxidar compuestos orgánicos complejos a compuestos orgánicos de menor peso molecular, menos tóxicos y más biodegradables, razones para convertir esta aplicación en una solución atractiva para tratamiento de efluentes industriales.

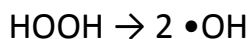
Dependiendo de las condiciones de reacción y de las especies presentes en el medio puede reaccionar de forma directa con el contaminante (reacción vía molecular) o tras haberse disociado en radicales •OH libres (vía radical). Esta generación de radicales tiene lugar por dos mecanismos:

1. Ruptura del enlace O-H, con una entalpía de 90 kcal mol<sup>-1</sup>:



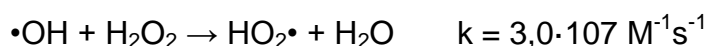
*Reacción 12*

2. Ruptura del enlace O-O, con una entalpía de 50 kcal mol<sup>-1</sup>:

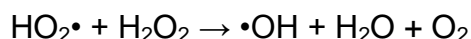


*Reacción 13*

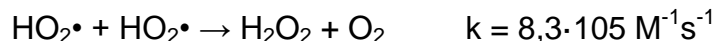
Es importante resaltar que el exceso en la aplicación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y elevadas concentraciones de radicales  $\cdot\text{OH}$  originan reacciones competitivas que producen efectos inhibidores en la degradación de los compuestos debido a que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  captura estos radicales  $\cdot\text{OH}$  formando un radical menos reactivo, el  $\text{HO}_2\cdot$ , que presenta menor potencial de oxidación y por lo tanto, reduce la eficiencia del proceso. Así, debe tenerse en cuenta la necesidad de determinar correctamente la dosis óptima aplicada para que no se presenten efectos negativos en la eficiencia de degradación de los contaminantes.



*Reacción 14*



*Reacción 15*



*Reacción 16*



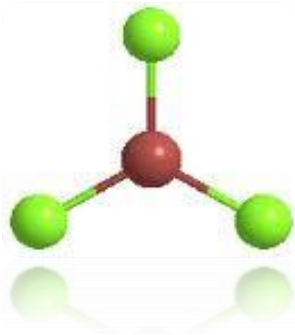
*Reacción 17*

Otro problema en la aplicación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el tratamiento de efluentes se refiere a la baja velocidad de degradación frente a algunas sustancias complejas. Por esta razón, se recomienda combinar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  con otros agentes oxidantes para aumentar la eficiencia del proceso de degradación de los contaminantes.

Por tanto, los métodos convencionales descritos anteriormente en la mayoría de los casos no logran una mineralización total del contaminante, es decir, altos niveles de pureza del efluente con bajos consumos de reactivos químicos y/o energía, por ello la investigación tecnológica a nivel mundial en los últimos años, ha propuesto la detoxificación de estos compuestos por Procesos de Oxidación Avanzada (PAO's) como una alternativa eficiente.



## 5.2.6 Cloruro Férrico



*Ilustración 5. Molécula del Cloruro férrico*

Es un sólido higroscópico, forma cristales moleculares de tipo laminar por lo que presenta un aspecto de escamas brillantes de color verde oscuro o rojo púrpura dependiendo del ángulo con el que se mire (cuando reflejan la luz los cristales tienen un color verde oscuro, pero cuando transmiten la luz su color es rojo purpúreo). Tiene una presión de vapor alta por lo que sus puntos de fusión, ebullición, y sublimación son relativamente bajos debido a que solo hay que romper fuerzas de Van der Waals para pasar de un estado a otro. Si se calienta suavemente, sublima a 280 °C. Si el calentamiento es más rápido, funde a 306 °C. Si no se controla la temperatura, se descompone formando dicloruro de hierro.

El porcentaje de enlace covalente es grande por el poder polarizante del catión. Los cationes de mayor carga, menor tamaño y menor índice de coordinación presentan mayor poder polarizante y mayor tendencia a la hidrólisis). El catión Fe(III) es pequeño y posee gran carga por lo que se hidroliza fácilmente con el agua formando un complejo de coordinación con 6 moléculas de agua,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , de color amarillo; por tanto se deberá tener precaución para la síntesis del tricloruro de hierro de que no entre en contacto con aire o agua. El cloruro férrico es soluble en etanol, acetona, glicerina y benceno, así como en agua en todas las proporciones. Es altamente oxidante, ataca los metales incluyendo al cobre.

Es el compuesto de hierro más importante por sus amplias aplicaciones industriales. Es un efectivo coagulante primario que se usa intensivamente en el tratamiento de aguas que contienen compuestos solubles de metales pesados y como coadyudante en la filtración de lodos muy difíciles. Su aplicación en los sistemas de purificación y potabilización de agua, ha sido reconocida por años y junto con los usos antedichos dan cuenta del mayor consumo de cloruro férrico. Se usa también para acelerar la oxidación del asfalto con aire, para la fabricación de otras sales de hierro y pigmentos, preparaciones farmacéuticas, oxidantes en la fabricación de colorantes, coloración de compuestos orgánicos y minerales de

Cobre y Plata, fotograbados, mordiente de tintorería y catalizador de síntesis orgánicas.

### 5.2.7 Procesos fotocatalíticos basados en la luz solar

Se define fotocatalisis solar como la aceleración de una foto reacción química mediante la presencia de un catalizador. Tanto la luz como el catalizador son elementos necesarios. El término fotocatalisis incluye un proceso según el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie foto sensible, que en este caso se trata del catalizador (IBAÑEZ, 2010).

### 5.2.8 Colectores cilindro-parabólicos compuestos (CPCs)

Estos dispositivos suponen una de las mejores opciones para las aplicaciones solares fotocatalíticas al proporcionar una de las mejores ópticas para los sistemas de baja concentración. Surgen en los años 70 para lograr una mayor concentración solar mediante dispositivos estáticos, ya que consiguen concentrar sobre el receptor toda aquella radiación que llega dentro del denominado ángulo de aceptación del captador (Vásquez, 2002).

Se trata de sistemas estáticos con una superficie reflectante enfocada hacia un fotorreactor cilíndrico siguiendo una involuta. Gracias al diseño de su superficie reflectante, casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector, no sólo la directa sino también la difusa pueden ser recogidas y estar disponibles para el proceso fotocatalítico en el reactor (Ilustraciones 6 y 7).

La radiación UV reflejada por el CPC es distribuida alrededor de la parte trasera del tubo fotorreactor y como resultado la mayoría de la circunferencia del tubo fotorreactor es iluminada. Debido a la relación entre la superficie del tubo fotorreactor y del colector, ningún punto del tubo queda sin recibir radiación. Como resultado, la radiación UV incidente en el reactor es muy similar a la de los fotorreactores basados en colectores de placa plana. La eficiencia máxima anual se consigue con un ángulo de inclinación del colector sobre la horizontal semejante a la latitud del lugar de emplazamiento (Rubio, 2000).

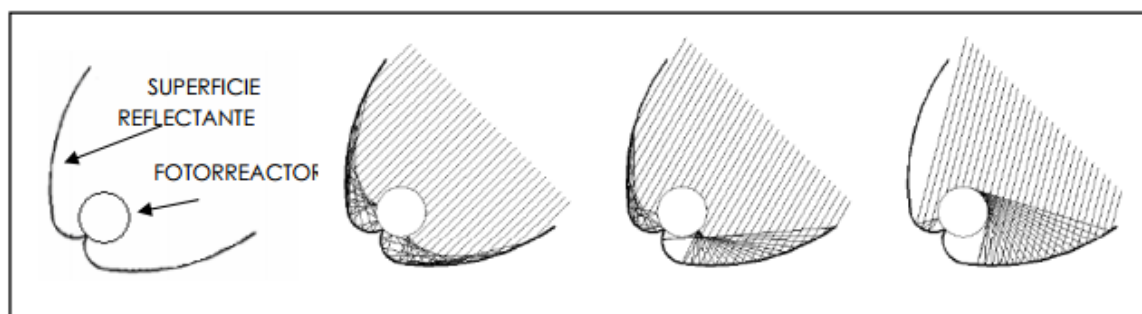


Ilustración 6. Radiación solar reflejada en un colector CPC



*Ilustración 7. Superficie del reactor CPC*

Los valores normales para el semi-ángulo de aceptación, en el caso de aplicaciones fotoquímicas, van a estar entre 60 y 90 grados. Este amplio ángulo de aceptación permite al receptor captar tanto la luz directa como una gran parte de la difusa, con la ventaja adicional de absorber errores tanto de superficie reflectante como de alineamiento del tubo receptor, lo que resulta importante para conseguir un bajo coste del fotoreactor. Un caso especial es aquel cuyo ángulo de aceptación es de  $90^\circ$ , con ello toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC puede ser captada y reconducida hasta el reactor.

Los dispositivos CPC para aplicaciones fotoquímicas están generalmente fabricados con reflectores de aluminio y la estructura suele estar constituida por un simple marco que, a su vez, sirve de soporte para interconectar los tubos, normalmente de vidrio, que componen el fotoreactor (Ilustración7). Además, como en un PTC (Concentradores Solares de Canal Parabólico), el agua es más fácilmente conducida y distribuida que en los diseños de los colectores sin concentración. A diferencia de las instalaciones de PTCs, no se necesitan equipos de refrigeración (que aumentan el costo de la instalación) porque no existe un sobrecalentamiento del agua (Rubio, 2000). Es importante resaltar que al tratarse de colectores sin concentración la relación entre la velocidad de la reacción y la intensidad de irradiación incidente en el fotoreactor no varía al aumentar esta última. Todos estos factores contribuyen al excelente comportamiento de los colectores CPCs en las aplicaciones fotocatalíticas solares.

### **5.2.9 Demanda química de oxígeno**

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) mide la cantidad total de oxidante específico que reacciona con la muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumido se expresa en términos de su equivalencia de oxígeno. La DQO se expresa en  $\text{mg/L O}_2$ .



Tanto los constituyentes orgánicos como inorgánicos de la muestra están sujetos a oxidación, sin embargo, el componente orgánico predomina y es de mayor interés. El grado de oxidación de la muestra depende del tiempo de digestión, la fuerza del reactivo y la concentración de la muestra.

El método DQO se usa a menudo para medir los contaminantes en las aguas naturales y residuales y para evaluar la fuerza de desechos tales como aguas residuales municipales e industriales. El método DQO se usa también en aplicaciones en centrales eléctricas, industria química, industria papelera, lavanderías, estudios medioambientales y educación general (depuradoras).

El método mide indirectamente la concentración de materia orgánica. Sin embargo, puede haber interferencias debido a que haya sustancias inorgánicas susceptibles de ser oxidadas (sulfuros, sulfitos, yoduros, etc.).

El procedimiento se basa en la oxidación de la materia utilizando dicromato de potasio como oxidante en presencia de ácido sulfúrico e iones de plata como catalizador. La disolución acuosa se calienta bajo reflujo durante 2 h a 148 °C. Luego se evalúa la cantidad del dicromato sin reaccionar titulando con una disolución de hierro (II). La demanda química de oxígeno se calcula a partir de la diferencia entre el dicromato añadido inicialmente y el dicromato encontrado tras la oxidación.

Basándose en el mismo principio se puede utilizar la espectroscopia ultravioleta-visible, mediante mediciones fotométricas del color producido por la reducción del dicromato a ion cromo 3 ( $\text{Cr}^{+3}$ ) posterior a la digestión.

El valor obtenido es siempre superior a la demanda biológica de oxígeno (aproximadamente el doble), ya que se oxidan por este método también las sustancias no biodegradables, además porque el oxidante utilizado es más fuerte que el oxígeno y por tanto oxida a un mayor número de sustancias. La relación entre los dos parámetros es indicativa de la biodegradabilidad del contaminante. En las aguas industriales puede haber una mayor concentración de compuestos no biodegradables. Un agua residual urbana presenta valores de DQO entre 250 – 1000  $\text{mgO}_2/\text{L}$ .

#### **5.2.10 Carbono orgánico total**

La medida de la cantidad de materia orgánica se puede establecer directamente a través del Carbono Orgánico Total (TOC), o bien indirectamente a partir de la capacidad reductora del carbono existente en la muestra mediante la determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). No obstante, TOC es una medida más rápida, cuidadosa y directa del contenido orgánico ya que no depende del estado de oxidación inicial de la materia, ni mide otros enlaces orgánicos, como nitrógeno e hidrógeno, o inorgánicos que pueden contribuir en la demanda de oxígeno



medida. En el valor de TOC contribuyen distintas sustancias, desde compuestos de origen natural, fruto de la actividad de los vegetales y animales (aminas, ácidos húmicos y fúlvicos, urea, etc.) hasta compuestos sintéticos presentes como resultado de la actividad humana (detergentes, pesticidas, fertilizantes, etc.). Por lo tanto, la cantidad de materia orgánica a menudo se relaciona con el uso que se le ha dado (QUÍMICO, 2010) . Esta medición proporciona la cantidad de carbón total por lo que el carbón inorgánico debe ser determinado de manera separada y el TOC obtenido por diferencia. El seguimiento del proceso mediante este parámetro es importante porque valores de TOC cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o toxicidad que los iniciales. La determinación del TOC es un índice del grado de avance de la oxidación e indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico.

En resumen, el TOC es un parámetro que mide la concentración de todas las sustancias orgánicas solubles contenidas en una muestra de agua. Se expresa como mg de C por L<sup>-1</sup> y se suele medir a partir de la combustión catalizada de una muestra filtrada de agua, de manera que todo el carbono orgánico se desprende como CO<sub>2</sub>. El valor del COT de un agua residual urbana está normalmente comprendido entre 80 y 300mg/L (IBAÑEZ, 2010) .

### 5.2.11 Toxicidad

La determinación de la toxicidad provee una prueba clave de la eficiencia de un proceso de degradación fotocatalítica, cuyo resultado esperado es la generación de una matriz libre de efectos nocivos sobre el ambiente. En el caso del agua, el producto deseable es un efluente que pueda ser vertido en cualquier cuerpo receptor sin afectar a ninguna de las especies del ecosistema. No existe una metodología única, o un organismo único de prueba de toxicidad que demuestre el cumplimiento de esta norma de conservación y protección ambiental, y es necesario usar un amplio repertorio de pruebas y organismos acuáticos bien definidos. El tipo de prueba y los organismos empleados dependerán del tipo de toxicidad que se desea determinar y el nivel de la cadena trófica sobre el cual se requiere determinar el efecto. Para el presente estudio se usó La *Artemia Salina* como la determinación de efectos de intoxicación aguda (inmovilización o mortalidad), observados en un tiempo de exposición de 24 horas, sin embargo en la literatura se encuentran estudios similares con larvas de: *Brachydaniorerio* (pez cebra) o en juveniles de *Poeciliareticulata* (“guppy”) (Felipe Fernando Martínez-Jerónimo) *Physalaemus biligonigerus* (Sandoval) *Arbaciaspatuligera* (Larrain, 1999) el anfipodomarino *Ampelisca araucana* (Larrain A. E.-S., 1998); el pejerrey *Odontesthes regia* (Silva, 2001) y los copépodos *Tisbelongicornis* (Larrain A. E.-S., 1998) y *Eucyclops neumanineumani* (Soto, 2003) . Algunas especies de bivalvos marinos como *Argopecten purpuratus* (Troncoso, 2000) , *Aulacomya ater*, *Choromytilus chorus*, *Perumytilus purpuratus* y *Semimytilus algosus* (Zúñiga, 2003). La determinación de toxicidad es también un parámetro vital en el acoplamiento de



los procesos de degradación fotocatalítica con tratamientos biológicos (García, 2009).

### **5.2.12 Artemia Salina**

La *artemia* pertenece a la clase crustácea, igual que cangrejos, langostas, jaibas, camarones y langostinos, entre otros organismos que se caracterizan por tener varias patas para nadar, caminar y capturar alimento. Es integrante del plancton y vive en aguas ricas en cloruros, carbonatos o sulfatos de sodio o de potasio. Su ciclo de vida es, en promedio, de 17 días (Felipe Fernando Martínez-Jerónimo). La larva se llama *nauplio* y mide de 300 a 400 micras. El *nauplio* se desarrolla en un período de 24 a 36 horas, así que a los dos días de nacido es un adulto, etapa en que alcanza de uno a 1.5 centímetros de largo. Es un organismo de gran movilidad, de aspecto translúcido y brillante, de colores que van de casi transparente a rojo intenso (lo cual depende de su alimentación y grado de oxigenación en el agua). Ambos elementos lo hacen visible y fácil de atrapar y es especialmente atractivo para sus depredadores. Los adultos presentan diferenciación sexual: los machos tienen en la cabeza antenas grandes y desarrolladas, que funcionan como tenazas para sujetar a la hembra durante el cortejo y reproducción; la hembra carece de antenas y tiene en su abdomen un saco ovífero donde guarda sus huevecillos luego de la fecundación. Tiene dos tipos de reproducción: la ovovivípara, cuando el embrión se desarrolla dentro de la madre y nace la larva o *nauplio* y la ovípara, cuando por no tener todas las condiciones favorables, la hembra expulsa huevecillos o quistes que protegen al embrión con una cubierta llamada corio, capaz de hidratarse y deshidratarse. (Suárez, 2013).

#### 5.2.12.1 Morfología de los quistes secos

La cáscara del quiste está formada de tres estructuras: El corión: Capa dura formada de lipoproteínas impregnadas de quitina y hematina (= producto de descomposición de la hemoglobina; la concentración de hematina determina el color de la cáscara, variando de un marrón pálido a un marrón oscuro). La principal función del corión es la de proporcionar una protección adecuada al embrión contra rupturas mecánicas y radiaciones (ej. las radiaciones ultravioletas de los rayos solares). Esta capa puede ser completamente eliminada (disuelta) por un tratamiento oxidativo a base de hipoclorito (= decapsulación del quiste). La membrana cuticular externa: Protege al embrión de la penetración de moléculas mayores que la molécula del CO<sub>2</sub> (= membrana compuesta de varias capas y con una función de filtro muy especial, actuando como barrera de permeabilidad).

La cutícula embrionaria: Una capa transparente y altamente elástica que queda separada del embrión por la membrana cuticular interna (que se transforma en membrana de eclosión durante el proceso de incubación) (Perez, 2008).

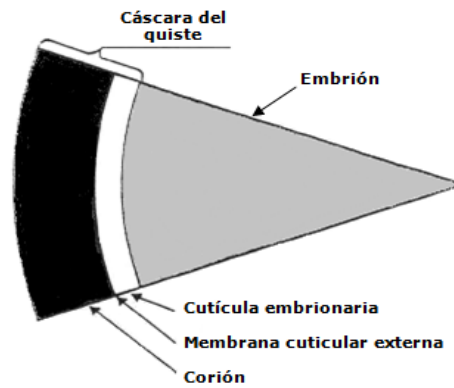


Ilustración 8. Morfología de los quistes secos

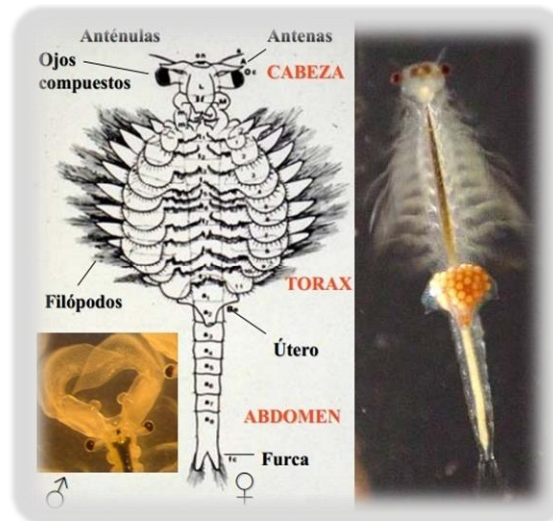


Ilustración 9. Morfología de la Artemia, hembra adulta y detalle de las antenas desarrolladas en un macho adulto.



Ilustración 10. Morfología de un Nauplio de Artemia



## 6 METODOLOGÍA

### 6.1 Preparación de solución madre de Ácido 3,5-Dinitrosalicílico (DNS) a 20 ppm

Se pesaron 0,04 g de DNS anhidro y se diluyeron en 2L de agua.

### 6.2 Máximo de Absorción

A dos alícuotas de 50 mL de solución madre a 20 ppm se ajustó el pH a 2.0 y 3.0 respectivamente, a las cuales se les realizó un barrido espectral entre 240-700 nm en un espectrofotómetro UV (SHIMADZU UV-1700 PharmaSpec). En cada caso, se seleccionó la longitud de onda con el pico más representativo, la cual fue 334nm para ambos valores de pH.

### 6.3 Curva de calibración

A partir de la solución madre de 20 ppm, se prepararon 7 patrones de concentraciones 0.1, 0.5, 1, 5, 7.5, 10 y 15 ppm tomando los volúmenes correspondientes de la solución madre a 20 ppm y transfiriéndolos a matraces de 25 mL con adición de agua destilada para su aforo, obteniendo en total 8 muestras para realizar la curva de calibración incluyendo la solución madre. En el menú Cuantificación del Espectrofotómetro UV (SHIMADZU UV-1700 PharmaSpec) se midieron las absorbancias de cada uno de ellos a la longitud de onda hallada anteriormente (334nm). Finalmente se representaron gráficamente los datos de Absorbancia vs Concentración (ppm) para obtener la ecuación de la curva de calibración.

### 6.4 Cuantificación

El estudio de degradación se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV de acuerdo al siguiente procedimiento:

Se ingresó a la pantalla de cuantificación del espectrofotómetro (SHIMADZU UV-1700 PharmaSpec), se eligió la longitud de onda de operación (hallada anteriormente) y se ajustó el cero de absorbancia con agua destilada como blanco. Para cada una de las pruebas (de acuerdo a la tabla 3), se tomaron alícuotas de 3 mL de la solución en una celda de cuarzo cada hora, por 4 horas. Finalmente se tabularon los datos de las absorbancias obtenidas y con base en las curvas de calibración preparadas, se realizó el respectivo tratamiento matemático en Microsoft Office Excel 2007 para determinar concentraciones iniciales, finales y porcentaje de degradación.





## 6.5 Degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico (20 ppm) en el Reactor de Recirculación

El proyecto previo que se usó como base para comparar los resultados del presente trabajo, se llevó a cabo con base en los siguientes valores: Para  $H_2O_2$ : 300 ppm, 500 ppm y 700 ppm. Y para pH: 4.0, 6.0 y 8.0 respectivamente para la realización de la degradación del DNS con fotocatalisis heterogénea (Angela María Carvajal Gómez, 2012).

Condiciones similares a éstas, fueron adaptadas en este trabajo con el fin de facilitar dicha comparación, como se explica a continuación:

En el trabajo previo el pH óptimo fue de 4.0, sin embargo, se realizaron ensayos preliminares de foto-fenton para determinar la conveniencia de este valor respecto al objetivo del presente proyecto, en los cuales se presentaron inconvenientes por precipitación de Hidróxido de Hierro a partir del pH 3.5, dato que confirma el rango de pH sugerido en la literatura (2.0 – 3.0), por lo tanto, se toma la decisión de trabajar con pH 2.0 y 3.0.

Posteriormente, se realizó una degradación en el Reactor de Recirculación en presencia de radiación UV con el objetivo de determinar el tiempo en el cual se observara una disminución significativa en la absorbancia del DNS a la longitud de onda de máxima absorción (334nm) para las soluciones a pH 2.0 y 3.0. Para llevar a cabo este procedimiento se tomaron en cuenta las condiciones de  $H_2O_2$  del trabajo previo: 300 y 500 ppm e igualmente para  $FeCl_3$ , descartándose 700 ppm por considerarse un valor demasiado alto. A pesar de que en la literatura se sugiere una relación molar de  $H_2O_2/Fe$  entre 10 y 25 (CLEMENTE), en este trabajo se emplea una relación aproximada a 3 con el fin de continuar simulando las condiciones del trabajo previo y facilitar su comparación.

Se prepararon 8 ensayos con dos réplicas cada uno (ver Tabla 3), en los que se tuvieron en cuenta las posibles combinaciones de los parámetros a evaluar, es decir, pH, concentración de Fe y concentración de  $H_2O_2$ . La muestra degradada en estos ensayos es la solución madre de DNS a 20 ppm bajo condiciones de radiación UV en un Reactor de Recirculación. Para determinar los porcentajes de degradación, se tomaron 2 absorbancias principales: la primera, después de homogenizar la solución de contaminante con pH ajustado,  $H_2O_2$  y Fe y la segunda, después de 4 horas en el reactor con circulación permanente. En la Tabla 2 se indican las cantidades necesarias para preparar las soluciones de los ensayos mencionados.

CONCENTRACIÓN	CANTIDAD DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	CANTIDAD DE Fe(g)
300 ppm	1,2	0,6
500 ppm	2	1

Tabla 2. Cantidades requeridas de los parámetros para preparar las soluciones a degradar

#	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Fe (ppm)
1	2	300	300
2	2	300	500
3	2	500	300
4	2	500	500
5	3	300	300
6	3	300	500
7	3	500	300
8	3	500	500

Tabla 3. Combinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe y pH, usados en la degradación del DNS en el Reactor de Recirculación

### 6.6 Determinación de las mejores condiciones de degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico

En éste punto se depuraron los datos obtenidos del procedimiento descrito en el numeral 6.5 mediante un análisis ANOVA multifactorial en el Software Statgraphics Centurion XV para relacionar las condiciones de degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico y elegir las mejores.

### 6.7 Determinación de la cinética de degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico en el Reactor de Recirculación

Con las condiciones encontradas en el numeral anterior se realizó el estudio de la velocidad a la cual se degradaba el DNS; para ello, se realizó el mismo proceso de degradación empleado en el numeral 6.5, con la siguiente variación:

Se llevó a cabo nuevamente el proceso tomando muestras de 3 mL cada 10 minutos, el muestreo se realizó hasta obtener una variación pequeña en la absorbancia entre una muestra y otra, momento correspondiente al consumo del peróxido de hidrógeno.

Al finalizar, teniendo en cuenta la curva de calibración, se procedió con el tratamiento matemático para encontrar la concentración en cada momento, el porcentaje de degradación primaria y posteriormente el orden de la reacción.

### 6.8 Determinación de la cinética de degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico en el Reactor Solar CPC

A 10 L de solución de DNS a 20ppm, se ajustó el pH a 3,0 y se adicionó la cantidad respectiva de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comercial al 50% y Cloruro Férrico para obtener las concentraciones requeridas con base en las mejores condiciones de degradación



del numeral 6.6; ésta solución se homogenizó en el tanque de almacenamiento del Colector Solar. Para su respectivo análisis se tomó una muestra inicial de 5mL sin los reactivos de Fenton con el fin de determinar la absorbancia del compuesto solo con la radiación solar de ese momento, posteriormente se adicionaron los reactivos de Fenton y se tomaron muestras de 3 mL cada 10 minutos a partir del momento en que se mezcló la disolución del contaminante y Fenton. Se tabularon los datos de las absorbancias obtenidas y con base en la curva de calibración para pH 3,0, se realizó el respectivo tratamiento matemático en Microsoft Office Excel 2007 para determinar información importante como concentraciones iniciales, finales y porcentaje de degradación primaria bajo una fuente de radiación natural.

## **6.9 Demanda química de oxígeno (DQO) y Carbono orgánico total (COT). Degradación secundaria**

### **6.9.1 Muestras para análisis de DQO y COT**

Se tomaron 3 muestras de 100 mL cada una para la realización de los dos análisis, posteriormente se ajustaron las condiciones según los requerimientos de cada prueba; las muestras son:

- ❖ Solución madre de Ácido 3,5-Dinitrosalicílico a 20 ppm
- ❖ Solución degradada en el Reactor de Recirculación
- ❖ Solución degradada en el Reactor Solar CPC.

### **6.9.2 Demanda Química de oxígeno (DQO)**

En tubos con tapa rosca se tomaron 3mL de cada una de las muestras; 2mL de Dicromato de Potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0,1N y 3mL de solución buffer  $HgSO_4-H_2SO_4$ . Se taparon y se agitaron cuidadosamente; luego se llevaron al digestor, durante 2 horas y se dejaron enfriar una hora más a temperatura ambiente. Pasado este periodo de tiempo se tituló el exceso de  $K_2Cr_2O_7$  con solución Sulfato Ferroso Amoniacal (FAS) estandarizado previamente, utilizando 2 o 3 gotas de ferroína como indicador. El punto final se observó con un cambio de color de azul verdoso a rojo ladrillo. Finalmente se realizaron los cálculos pertinentes.

### **6.9.3 Carbono orgánico total (COT)**

Este estudio se realizó siguiendo el método del Test en cubetas del COT (Merck): Se tomaron 25 mL de muestra en un beaker de 50 mL, se ajustó el pH (igual o inferior a 2,5); se adicionaron 3 gotas de Reactivo TOC-1K y se agitó la solución durante 10 min a velocidad media; transcurrido este tiempo, se adicionó una microcucharada de Reactivo TOC-2K; se tapó la cubeta con tapa de aluminio, se invirtió y se calentó a 120 °C en un termoreactor durante 2 horas; se dejó enfriar a temperatura ambiente por 1 hora e inmediatamente se realizó la lectura de la absorbancia a 585 nm en un espectrofotometro GENESYS 5.

Para la realización de estas pruebas químicas a las soluciones producto de la degradación tanto en el Reactor de Recirculación, como las del Reactor Solar

CPC, se verificó la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con las bandas de Test de peróxido Merckoquant.

## 6.10 Ensayo de biotoxicidad

### 6.10.1 Incubación de la *Artemia Salina*

El medio donde se incuba y crece la *Artemia* es en una solución de agua salina con una concentración de 3,7% <sup>p/v</sup> (37g de sal marina/1 L de agua embotellada).

Para la incubación se usó un volumen de 60mL de solución salina previamente aireada (10 minutos antes). La incubación se realizó por triplicado en tres jaboneras (Ilustración 13). Ya preparada la solución salina (60 mL en cada jabonera) se le adicionaron 35 mg de *Artemia salina* a cada una y se dejó por 48 horas con luz blanca a 25 ± 2 °C.

### 6.10.2 Análisis de sobrevivencia de *Artemia Salina*

Los *Nauplios* (larvas eclosionadas de la *Artemia Salina*) (Ilustración 14) se extrajeron con ayuda de una pipeta Pasteur y una lupa.

De las incubadoras se tomaron 150 *Nauplios*, y se distribuyeron en las siguientes muestras por triplicado: se adicionaron 10 *Nauplios* en la solución degradada en el Reactor de Recirculación; 10 en la solución degradada en el Reactor Solar CPC; 10 en la solución madre de DNS a 20ppm; 10 se utilizaron para el control positivo que consiste en adicionar 5 mL de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1N para confirmar la mortalidad de los *Nauplios*; las 10 restantes se depositaron en 5 mL de blanco (solución salina). (Ver Tabla 4).

El comportamiento de la *Artemia* se evaluó en un periodo de 24 horas, y se hizo un seguimiento continuo en las 4 primeras horas observando su comportamiento reportando las vivas y muertas para luego volver a realizar el conteo terminado el tiempo (24horas).

BLANCO	Caja de Petri 1	Caja de Petri 2	Caja de Petri 3	5mL solución salina
SOLUCIÓN MADRE 20ppm (muestra 1)	Caja de Petri 1	Caja de Petri 2	Caja de Petri 3	1mL solución salina + 4mL de muestra 1
SOLUCIÓN DE K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 1N	Caja de Petri 1	Caja de Petri 2	Caja de Petri 3	1mL solución salina + 4mL de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 1N
SOLUCIÓN DEGRADADA EN REACTOR DE RECIRCULACIÓN (muestra 2)	Caja de Petri 1	Caja de Petri 2	Caja de Petri 3	1mL solución salina + 4mL de muestra 2
SOLUCIÓN DEGRADADA EN REACTOR SOLAR (muestra 3)	Caja de Petri 1	Caja de Petri 2	Caja de Petri 3	1mL solución salina + 4mL de muestra 3

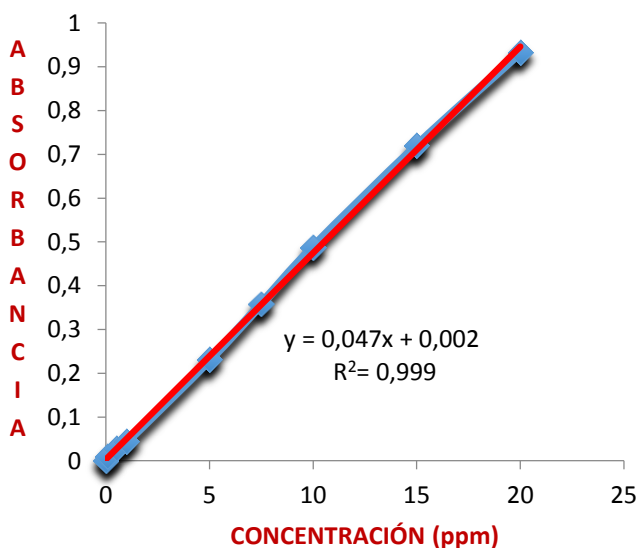
Tabla 4. Distribución de los *Nauplios* en las soluciones de estudio para evaluar la biotoxicidad

## 7 RESULTADOS

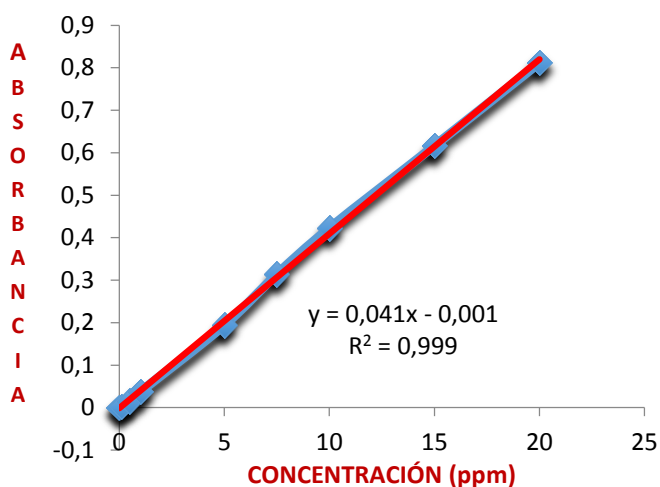
### 7.1 Barrido espectral

Se realizó el barrido espectral de dos soluciones de DNS de concentración 20 ppm y pH 2,0 y 3,0 respectivamente en el espectrofotómetro SHIMADZU UV-1700 PharmaSpec y se seleccionó el pico de absorción correspondiente a la longitud de onda en la cual las moléculas de DNS presentan la máxima absorción de radiación. La longitud de onda encontrada fue de 334 nm para ambos casos.

### 7.2 Curva de calibración



pH 2	
Concentración	Abs
0	0
0,1	0,01045
0,5	0,0276
1	0,04435
5	0,2311
7,5	0,35835
10	0,48795
15	0,7196
20	0,93365



pH 3	
Concentración	Abs
0	0
0,1	0,003
0,5	0,01465
1	0,0372
5	0,1942
7,5	0,3141
10	0,42265
15	0,6164
20	0,8118

Gráfico 2. Absorbancia vs Concentración para pH 3

### 7.3 Degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico (20 ppm) en el Reactor de Recirculación

En la Ilustración 11 se muestra un esquema del sistema empleado. El foto-reactor es de tipo tubular y consiste en un cilindro de vidrio con tomas de entrada y salida, que posee en su eje longitudinal la fuente de iluminación UV. El volumen útil del foto-reactor es de 1.100 mL. Se utilizó una fuente de iluminación: Philips TL-D 36W/18 Black SLV centrada en 365 nm y una Bomba peristáltica Easy- Load IT Masterflex, modelo 77200-62 de retención automática que mantiene la tubería en su lugar sin ningún ajuste manual, la cual se operó constantemente y para todos los ensayos en Speed: 6, con un flujo constante de 1,9mL/min.

La concentración de peróxido de hidrógeno, en el medio de reacción durante los ensayos de oxidación química avanzada se siguió semi-cuantitativamente mediante Test Merckoquant, el cual detecta peróxidos entre los rangos de 0,5 y 25 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El test es un método colorimétrico válido en un intervalo de pH entre 2,0 y 7,0 responde a compuestos orgánicos e inorgánicos que contengan grupos peróxido o hidroperóxido.

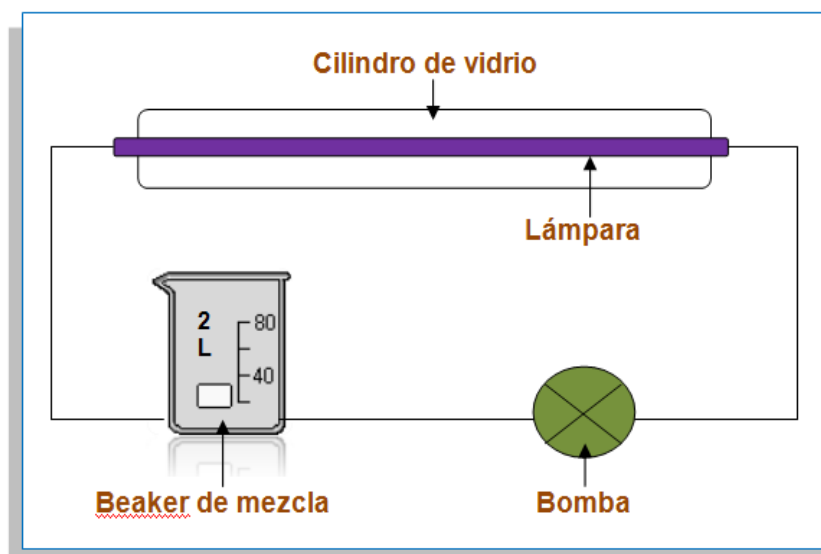


Ilustración 11. Esquema del sistema de funcionamiento del Reactor de Recirculación empleado

### 7.3.1 Absorbancias obtenidas para las diferentes combinaciones de pH, Fe y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estudiadas en el Reactor de Recirculación

FECHA	ENSAYO	PH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Fe (ppm)
Miércoles 11-sep/13	1	2	300	500
MUESTRA	TIEMPO (h)	ABSORBANCIA 1	ABSORBANCIA 2	PROMEDIO
1	0	1,1549	1,1453	1,1501
2	1	0,9591	0,9591	0,9591
3	2	0,9242	0,9177	0,92095
4	3	0,886	0,8846	0,8853
5	4	0,8767	0,8717	0,8742

Tabla 5. Combinación pH 2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300 ppm y Fe 500 ppm

FECHA	ENSAYO	PH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Fe (ppm)
Jueves 12-sep/13	2	2	500	300
MUESTRA	TIEMPO (h)	ABSORBANCIA 1	ABSORBANCIA 2	PROMEDIO
1	0	0,879	0,8604	0,8697
2	1	0,578	0,5709	0,57445
3	2	0,5239	0,5188	0,52135
4	3	0,4843	0,4838	0,48405
5	4	0,4728	0,4722	0,4725

Tabla 6. Combinación pH 2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 500 ppm y Fe 300 ppm

FECHA	ENSAYO	PH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Fe (ppm)
Viernes-13- sep/13	3	2	500	500
MUESTRA	TIEMPO (h)	ABSORBANCIA 1	ABSORBANCIA 2	PROMEDIO
1	0	1,311	1,311	1,311
2	1	1,0184	1,0029	1,01065
3	2	1,0057	0,9993	1,0025
4	3	0,9814	0,9825	0,98195
5	4	0,978	0,9749	0,97645

Tabla 7. Combinación pH 2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 500 ppm y Fe 500 ppm

FECHA	ENSAYO	PH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Fe (ppm)
Lunes-16-sep/13	4	2	300	300
MUESTRA	TIEMPO (h)	ABSORBANCIA 1	ABSORBANCIA 2	PROMEDIO
1	0	0,9377	0,922	0,92985
2	1	0,5405	0,5392	0,53985
3	2	0,524	0,5173	0,52065
4	3	0,4852	0,4805	0,48285
5	4	0,4771	0,4772	0,47715

Tabla 8. Combinación pH 2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300 ppm y Fe 300 ppm

FECHA	ENSAYO	PH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Fe (ppm)
Martes-17-sep/13	5	3	300	300
MUESTRA	TIEMPO (h)	ABSORBANCIA 1	ABSORBANCIA 2	PROMEDIO
1	0	1,0084	1,0095	1,00895
2	1	0,9277	0,9272	0,92745
3	2	0,8677	0,8673	0,8675
4	3	0,8241	0,8329	0,8285
5	4	0,7754	0,7723	0,77385

Tabla 9. Combinación pH 3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300 ppm y Fe 300 ppm

FECHA	ENSAYO	PH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Fe (ppm)
Miércoles-18-sep/13	6	3	300	500
MUESTRA	TIEMPO (h)	ABSORBANCIA 1	ABSORBANCIA 2	PROMEDIO
1	0	1,7866	1,7677	1,77715
2	1	1,4073	1,4115	1,4094
3	2	1,3745	1,3669	1,3707
4	3	1,3132	1,2971	1,30515
5	4	1,2887	1,2715	1,2801

Tabla 10. Combinación pH 3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300 ppm y Fe 500 ppm



FECHA	ENSAYO	PH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Fe (ppm)
Jueves-19-sep/13	7	3	500	300
MUESTRA	TIEMPO (h)	ABSORBANCIA 1	ABSORBANCIA 2	PROMEDIO
1	0	0,8351	0,8135	0,8243
2	1	0,8086	0,8016	0,8051
3	2	0,7988	0,7922	0,7955
4	3	0,7759	0,7739	0,7749
5	4	0,7745	0,7732	0,77385

Tabla 11. Combinación pH 3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 500 ppm y Fe 300 ppm

FECHA	ENSAYO	PH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Fe (ppm)
Viernes-20-sep/13	8	3	500	500
MUESTRA	TIEMPO (h)	ABSORBANCIA 1	ABSORBANCIA 2	PROMEDIO
1	0	2,1571	2,1648	2,16095
2	1	1,4142	1,4102	1,4122
3	2	1,3657	1,3757	1,3707
4	3	1,3132	1,3145	1,31385
5	4	1,2283	1,2203	1,2243

Tabla 12. Combinación pH 3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 500 ppm y Fe 500 ppm

Como se muestra en la Ecuación 1, la absorbancia total ( $A_T$ ) está compuesta por la absorbancia del DNS  $A_{DNS}$  y la absorbancia del hierro  $A_{Fe}$  ya que el Cloruro Férrico es una sustancia coloreada y es muy probable que aporte un valor significativo en absorbancia a la longitud de onda de trabajo, como pudo comprobarse más adelante (Tabla 15).

$$A_T = A_{DNS} + A_{Fe}$$

Ecuación 1

Donde,  $A_T$  es el promedio de las Absorbancias leídas en el espectrofotómetro a tiempo cero,  $A_{DNS}$  es la absorbancia de la solución de DNS a 20 ppm obtenida con la curva de calibración y  $A_{Fe}$  es la absorbancia de la sal de hierro.

A continuación se resumen los valores de  $A_T$  y  $A_{DNS}$  para las 16 pruebas realizadas y el cálculo de  $A_{Fe}$  a partir de la Ecuación 1:

Absorbancia	pH 2		pH 2		pH 3		pH 3	
	500 ppm Fe - 300ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	500ppm Fe - 500ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300ppm Fe- 500ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300ppm Fe- 300ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300ppm Fe- 300ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300ppm Fe- 500ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	500ppm Fe- 300ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	500ppm Fe- 500ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
A <sub>T</sub>	1,1501	1,311	0,93365	0,93365	1,00895	0,8243	1,77715	2,16095
A <sub>DNS</sub>	0,93365	0,93365	0,8697	0,92985	0,8118	0,8118	0,8118	0,8118
A <sub>Fe</sub>	0,21645	0,37735	≈0,0	≈0,0	0,19715	0,0125	0,96535	1,34915
Promedio A <sub>Fe</sub>	0,2969		≈0,0		0,104825		1,15725	

Tabla 13. Valores de absorbancias de A<sub>T</sub>, A<sub>DNS</sub> y A<sub>Fe</sub> en los ensayos realizados con las combinaciones de pH, Fe y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Para obtener la absorbancia real de la solución (A<sub>DNS</sub>) se restó el promedio de la absorbancia de la sal de hierro (Tabla 13) en cada ensayo, lo que permitió obtener las concentraciones usando las curvas de calibración y posteriormente calcular los porcentajes de degradación (ver Tabla 14) y con ello realizar el análisis ANOVA multifactorial.

#### 7.4 Análisis ANOVA multifactorial en el software Statgraphics Centurion XV

Para determinar las mejores condiciones a las cuales el Ácido 3,5-Dinitrosalicílico se degrada por Fotocatálisis Homogénea, las dos absorbancias obtenidas en cada ensayo (una inicial y otra final) se trataron matemáticamente con las ecuaciones correspondientes a la curva de calibración según el pH de operación, con el objetivo de calcular el porcentaje de degradación; según se muestra en la Tabla 14. Éstos datos fueron objeto de análisis de varianza ANOVA multifactorial con el programa Statgraphics Centurion XV para relacionar las condiciones de pH, Fe y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con los porcentajes de degradación y obtener la interacción entre ellos de acuerdo a las Gráficas 5, 6 y 7.

pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Fe (ppm)	% Degradación
2	300	300	49,22
2	300	300	48,34
2	300	500	32,51
2	300	500	32,32
2	500	300	46,3
2	500	300	45,24
2	500	500	32,88
2	500	500	33,21
3	300	300	24,75
3	300	300	26,21

pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Fe (ppm)	% Degradación
3	300	500	78,99
3	300	500	81,15
3	500	300	8,3
3	500	300	5,66
3	500	500	92,8
3	500	500	93,65

Tabla 14. Datos para análisis ANOVA multifactorial

### 7.5 Cinética de degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico en el Reactor de Recirculación

Ya que la absorbancia leída en el espectrofotómetro para cada toma de muestra en la cinética de reacción corresponde a las absorbancias aportadas por la muestra (DNS) y por el Cloruro Férrico y éste último al reaccionar con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varía entre las especies Fe<sup>+3</sup> a Fe<sup>+2</sup> y viceversa, fue necesario determinar cuánto absorben ambas especies en la longitud de onda de trabajo (334nm). Para ello se prepararon soluciones de Cloruro Férrico y Sulfato Ferroso a 500ppm. Los resultados fueron los siguientes:

ESPECIE	LONGITUD DE ONDA DE MÁXIMA ABSORCIÓN	ABSORBANCIA A 334nm
Fe <sup>+3</sup>	400	1,3054
Fe <sup>+2</sup>	510	0,0867

Tabla 15. Absorbancia de Fe<sup>+3</sup> y Fe<sup>+2</sup> a 334nm

De acuerdo con esto, el aporte en absorbancia por la especie Fe<sup>+3</sup> es considerablemente mayor al aporte en absorbancia por el Fe<sup>+2</sup>, sin embargo se decide restar el valor de A<sub>Fe</sub> de la Tabla 13 (1,15725) equivalente a las mejores condiciones de degradación arrojadas por el análisis de varianza ANOVA multifactorial (ver Tabla 22), ya que el valor de 1,3054 corresponde a la absorbancia de una solución de Fe<sup>+3</sup> de 500 ppm exclusivamente, mientras que la solución real contiene tanto Fe<sup>+2</sup> como Fe<sup>+3</sup> en cada toma de muestra.

Tiempo (min)	Absorbancia (A <sub>T</sub> )	Absorbancia (A <sub>DNS</sub> )	Concentración (ppm)	%Degradación
0	1,8075	0,65025	15,8841	-----
10	1,799	0,64175	15,6768	1,3051
20	1,7	0,54275	13,2622	16,5064
30	1,5138	0,35655	8,72073	45,0977
40	1,4559	0,29865	7,30854	53,9883
50	1,3359	0,17865	4,38171	72,4145
60	1,3278	0,17055	4,18415	73,6582

Tiempo (min)	Absorbancia ( $A_T$ )	Absorbancia ( $A_{DNS}$ )	Concentración (ppm)	%Degradación
70	1,295	0,13775	3,38415	78,6947
80	1,2876	0,13035	3,20366	79,8310
90	1,2665	0,10925	2,68902	83,0710
100	1,2634	0,10615	2,61341	83,5470
110	1,2612	0,10395	2,55976	83,8848

Tabla 16. Variación del porcentaje de degradación con el tiempo en la cinética de degradación en el Reactor de Recirculación

## 7.6 Cinética en el Reactor Solar (CPC)

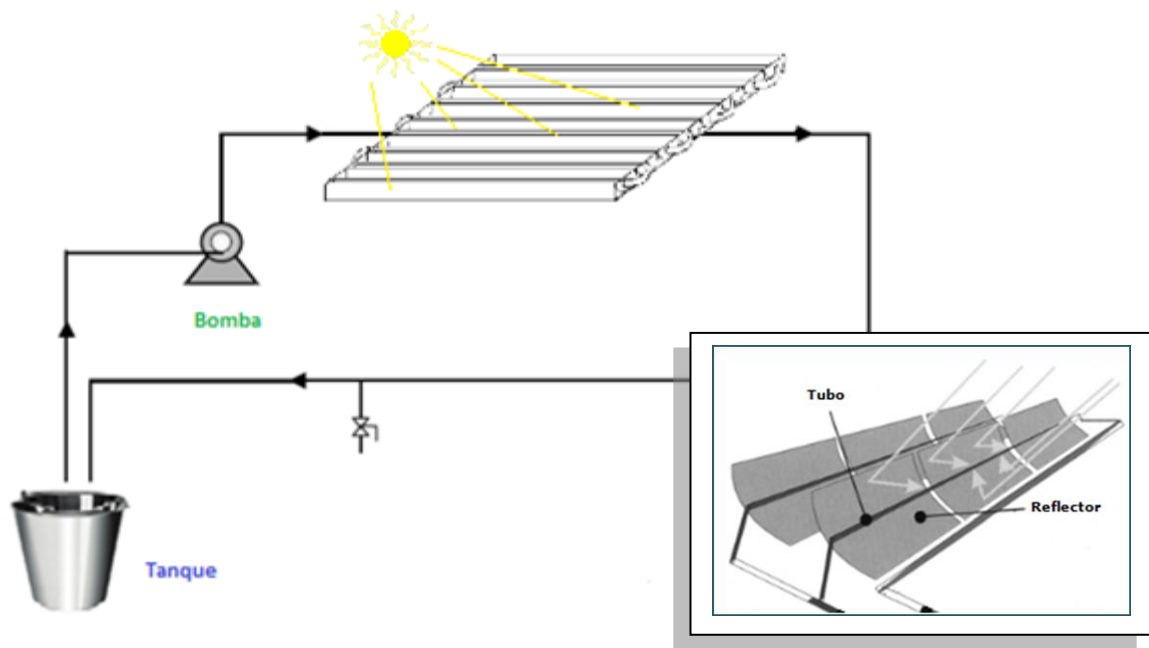


Ilustración 12. Representación esquemática del Reactor Solar CPC

Las pruebas de fotocatalisis se llevaron a cabo en un fotorreactor solar consistente en 9 colectores de Canal Parabólico Compuesto (CPC) con superficie total de colección de  $0.399 \text{ m}^2$ . Estos equipos son estáticos, de diseño simple, bajo costo de construcción y mantenimiento que utilizan tanto la componente directa como la difusa de la radiación solar. No es necesario ajuste para seguimiento del sol, más que en forma estacional y del ángulo de incidencia, que es igual a la latitud geográfica del sitio de experimentación, en el caso de este estudio,  $4^\circ$  con respecto a la horizontal.

A continuación se detallan las características técnicas que presenta la instalación (Ilustración 12):

- Dimensiones: altura 93cm; ancho 79 cm; largo 114 cm
- Peso aproximado: 40 Kg
- Colector con 4° de inclinación.
- Espejos de aluminio tipo CPC (toda la radiación que incide en los espejos es reflejada sobre la superficie del fotorreactor).
- Superficie útil: 0,399 m<sup>2</sup> (Suponiendo una superficie plana)
- 7 Tubos de vidrio: longitud 41,3 cm, diámetro 3,3 cm
- 2 Tubos de vidrio: longitud 41,3 cm, diámetro 2,8 cm
- Volumen del tanque de polipropileno: 18L
- Tuberías y válvulas de PVC
- Impulsión: bomba centrífuga Iwaki, MagnetPump, modelo MD-6L, capacidad máxima de 2,3 gal/min, altura máxima de 4,5ft de polipropileno reforzado con acoplamiento magnético, tolerancia a la variación de la tensión sin sobrecalentamiento, 50/60 Hz de operación y velocidad de trabajo de 3100rpm.

Con base en los datos de Hidroclimatología de la estación meteorológica más cercana, ubicada en El Centro Administrativo El Lago, a una distancia de 2,4Km de la Universidad Tecnológica de Pereira, identificada como: “El Lago”. Se calculó la radiación solar promedio sobre el equipo el día 11 de marzo de 2014, cuyo análisis estuvo comprendido entre las 10:20am y 11:50am. A continuación se muestran los valores reportados por dicha estación meteorológica en diferentes horarios.

HORA	TEMPERATURA (°C)	HUMEDAD (%)	PRECIPITACIÓN (mm)	RADIACIÓN SOLAR (W/m <sup>2</sup> )
10:01 am	21,28	70,00	0,00	163,00
10:31 am	21,56	69,00	0,00	842,00
10:51 am	21,94	69,00	0,00	171,00
11:21 am	22,61	65,00	0,00	904,00
11:26 am	22,61	62,00	0,00	798,00
11:56 am	22,89	62,00	0,00	360,00
<b>RADIACIÓN SOLAR PROMEDIO</b>				<b>539,67</b>

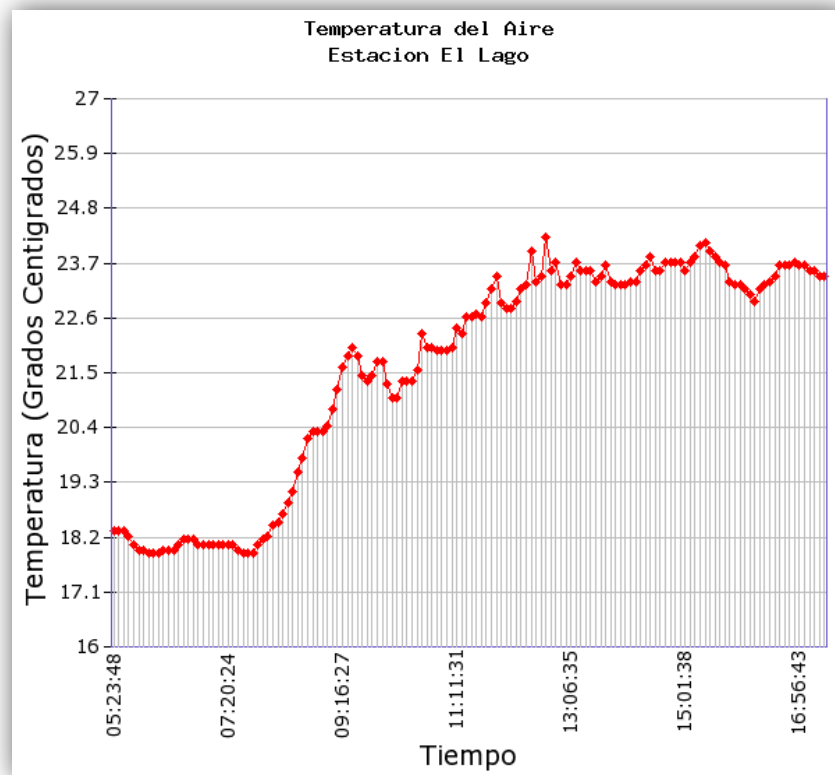
Tabla 17. Reportes de la estación meteorológica El Lago el día 11 de marzo de 2014

Para estimar la radiación promedio en el Reactor Solar CPC suponiendo una superficie plana en el Reactor Solar, tenemos:

$$0,399m^2 \times 539,67 W/m^2 = 215,33W$$

*Ecuación 2*

Entonces, la radiación promedio sobre el colector solar CPC fue aproximadamente 215,33W (que equivalen aproximadamente a la cuarta parte de la radiación recibida a nivel del mar), para un día de experimentación soleado con una temperatura máxima de 22.6°C durante las horas de muestreo (entre las 10:20am y las 11:50am), de acuerdo a la Gráfica 3 y con una radiación solar máxima cercana a 987,2 W/m<sup>2</sup>, de acuerdo a la Gráfica 4.



*Gráfico 3. Temperatura de la estación meteorológica El Lago el día 11 de marzo de 2014*

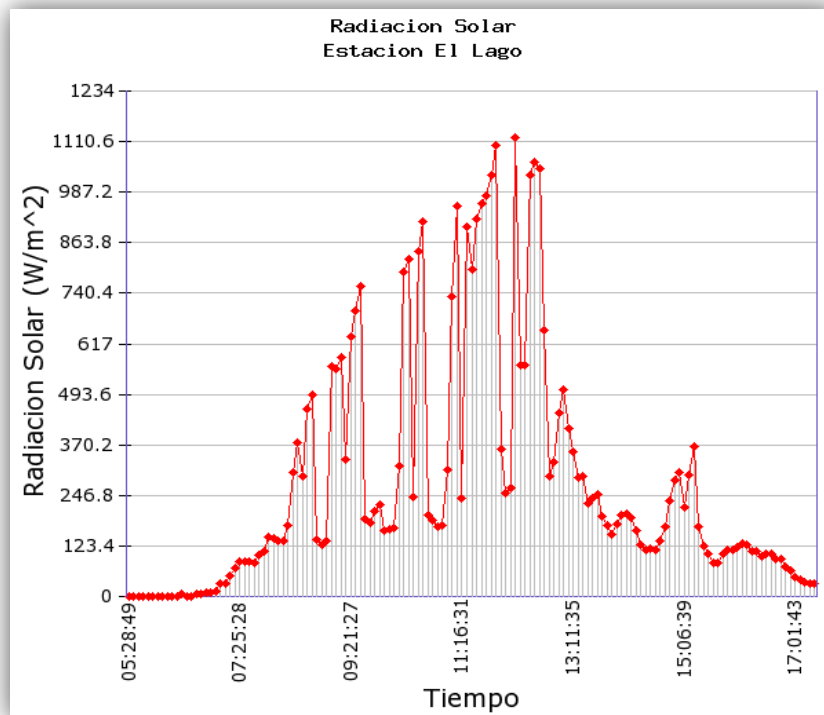


Gráfico 4. Radiación solar reportada por la estación meteorológica El Lago el día 11 de marzo de 2014

Tiempo (min)	Absorbancia (A <sub>T</sub> )	Absorbancia (A <sub>DNS</sub> )	Concentración (ppm)	%Degradación
0	1,8440	0,68675	16,7744	-----
10	1,5588	0,40155	9,81829	41,4686
20	1,5433	0,38605	9,44024	43,7223
30	1,5258	0,36855	9,01341	46,2669
40	1,5171	0,35985	8,80122	47,5318
50	1,4984	0,34115	8,34512	50,2509
60	1,3929	0,23565	5,77195	65,5907
70	1,3245	0,16725	4,10366	75,5362
80	1,3203	0,16305	4,00122	76,1469
90	1,3201	0,16285	3,99634	76,1760

Tabla 18. Variación del porcentaje de degradación con el tiempo en la cinética de degradación en el Reactor Solar CPC

## 7.7 Análisis de DQO y COT

	SOLUCIÓN MADRE 20ppm	CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DEL DNS EN EL REACTOR DE RECIRCULACIÓN	CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DEL DNS EN EL REACTOR SOLAR (CPC)
DQO (ppm)	18,0	<0,7	12,0
COT (ppm)	18,0	7,0	5,8

Tabla 19. Valores obtenidos de DQO y COT para la solución madre de DNS a 20 ppm y las soluciones degradadas en el Reactor de Recirculación y Reactor Solar CPC

La determinación de COT se hace con el fin de establecer el grado de mineralización de los componentes y es una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico. Cuando el COT disminuye totalmente se concluye que el material orgánico se convierte en CO<sub>2</sub> y agua (Lachheb, 2002). La determinación de DQO se hace con el fin de estipular el grado de avance de oxidación de los contaminantes, la medida corresponde a una estimación de las materias oxidables presentes, ya sea su origen orgánico o inorgánico (Curt, 2012).

En la Tabla 28 se puede observar el resultado de mineralización después de la degradación del DNS en el Reactor de Recirculación, el cual fue de 61,1%, se observa también que en el Reactor Solar CPC, fue de 67,78%. Es claro que con ambos resultados se obtienen valores similares de mineralización del contaminante en estudio y con base en ellos podemos concluir que de acuerdo a Lachheb, un alto porcentaje de los contaminantes fue mineralizado hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, mientras que un porcentaje más bajo se transformó en compuestos intermedios de oxidación.

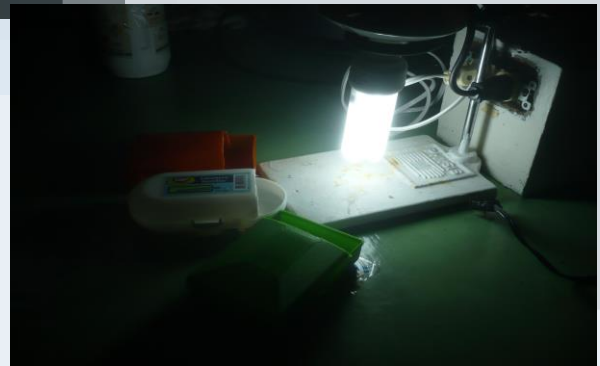
En el caso de la remoción por DQO se aprecia una diferencia significativa para ambos métodos, lo que indica la mayor presencia de Fe<sup>+2</sup> por foto reducción en la cinética con el Reactor Solar CPC, factor que se menciona con más detalle posteriormente.

## 7.8 Ensayo de biotoxicidad

### 7.8.1 Incubación de la *Artemia Salina*

La incubación de la *Artemia Salina* se realizó por triplicado en tres jaboneras con separación interna y una pequeña inclinación con el fin de optimizar el paso de las larvas hacia la luz, de éste modose produce un "peregrinaje" de los *Nauplios* desde la parte cubierta a la descubierta permitiendo esto que las cáscaras de los huevos eclosionados no se trasladen a esta zona iluminada y por tanto sólo se extraiga *Nauplios*. Éste proceso duró 48h para garantizar que la mayoría de los *Nauplios* nacieran.





*Ilustración 13. Incubación de la Artemia Salina por 48 horas*

Transcurridas las 48 horas, se procedió a extraer los *Nauplios* con ayuda de una pipeta Pasteur y ubicarlos en las cajas de Petri con las respectivas soluciones de estudio y sus cantidades como se indicó en la tabla 4 donde permanecieron por 24 horas. Los *Nauplios* (Larvas eclosionadas) presentan una coloración pardo anaranjado (casi imperceptible en la imagen) que se diferencian muy bien de los huevos por su movimiento y tonalidad más clara, con un tamaño entre 400 y 500 micras de longitud; mientras que la *Artemia Salina* (sin eclosionar) es de tonalidad marrón y tienen un tamaño de 200 a 300 micras de diámetro (DOVE).

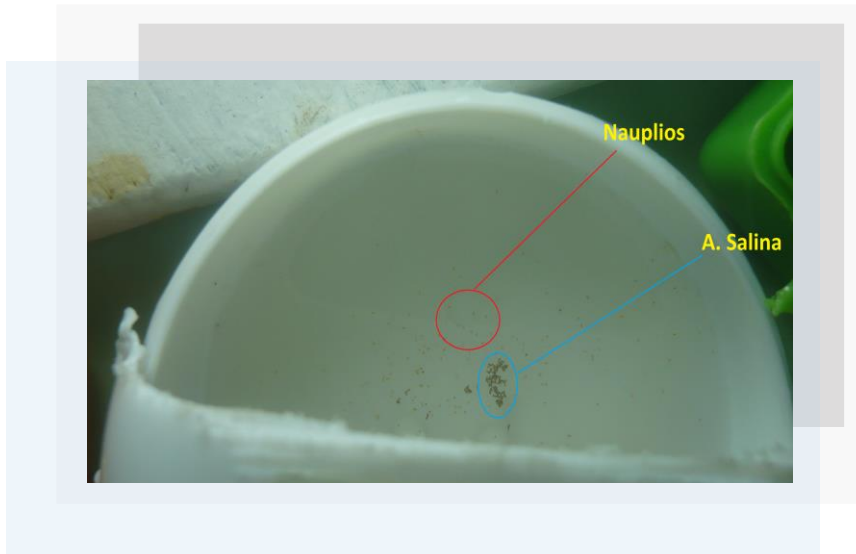


Ilustración 14. *Artemia Salina* y *Nauplios* en jabonera después de 48 horas de incubación

### 7.8.2 Análisis de sobrevivencia de la *Artemia Salina*

Una vez se pasaron los *Nauplios* a las cajas de Petri con las soluciones de estudio, se les hizo seguimiento en las primeras 4 horas, en éste lapso de tiempo se observó que algunos de los *Nauplios* murieron y finalmente se realizó el conteo a las 24 horas. En la siguiente tabla se muestra el reporte de la cantidad de *Nauplios* vivos de 10 introducidos en cada caja de Petri, a las 4 horas y a las 24 horas.

SOLUCIÓN	4 HORAS			24 HORAS		
	Caja de Petri			Caja de Petri		
	1	2	3	1	2	3
Control negativo: Agua marina 3,7%	10	10	10	8	7	7
Control positivo: $K_2Cr_2O_7$ 1N	0	0	0	0	0	0
DNS 20ppm	10	4	7	5	3	4
Degradación Reactor de Recirculación	0	0	0	0	0	0
Degradación Reactor Solar CPC	0	0	0	0	0	0

Tabla 20. Resultados de la prueba de biotoxicidad para las soluciones degradadas usando *Artemia Salina*

## 8 ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 8.1 Análisis ANOVA multifactorial en el software Statgraphics Centurion XV

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADO MEDIO	RAZÓN -F	VALOR-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A-Fe ppm	3121,74	1	3121,74	4,84	0,0481
B-H2O2 ppm	14,9189	1	14,9189	0,02	0,8816
C:pH	523,151	1	523,151	0,81	0,3854
RESIDUOS	7736,73	12	644,728		
TOTAL (CORREGIDO)	11369,5	15			

Tabla 21. Análisis de varianza para % Degradación - Suma de cuadrados Tipo III

Por medio de la tabla Análisis de Varianza para % Degradación-Suma de Cuadrados Tipo III, se pueden determinar los factores más significativos en el proceso de fotodegradación del DNS presente en la solución tratada. Se establece un nivel de confianza del 95% (error permisible del 5%), es decir, se aceptan como significativos aquellos que tengan un valor P (error) menor que 0.05. Según esto, el factor que más influye en el proceso es: la concentración de sal de hierro.

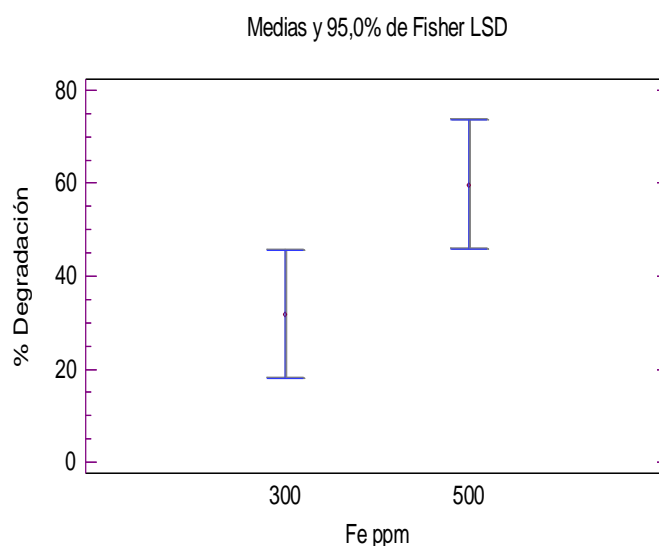


Gráfico 5. ANOVA multifactorial - % Degradación para Fe

En la comparación de las concentraciones de hierro en la gráfica 5, se observa una gran diferencia en el porcentaje de degradación entre 300 y 500 ppm, degradándose casi el doble cuando se emplea 500 ppm de hierro.

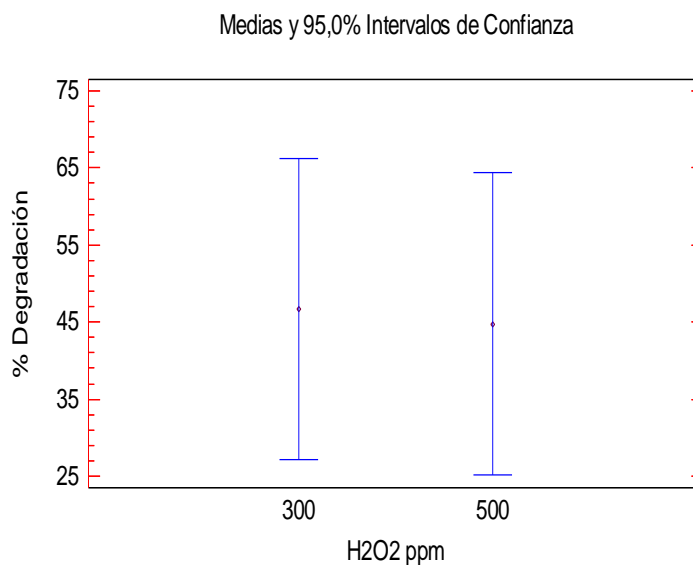


Gráfico 6. ANOVA multifactorial - % Degradación para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La gráfica para la concentración de peróxido nos muestra una pequeña diferencia en los porcentajes de degradación para 300 y 500 ppm, a pesar de la similitud, es más conveniente emplear 300 ppm, puesto que reduce los costos en el reactivo y se aprovecha la ventaja que ofrece en el porcentaje de degradación con respecto a 500 ppm.

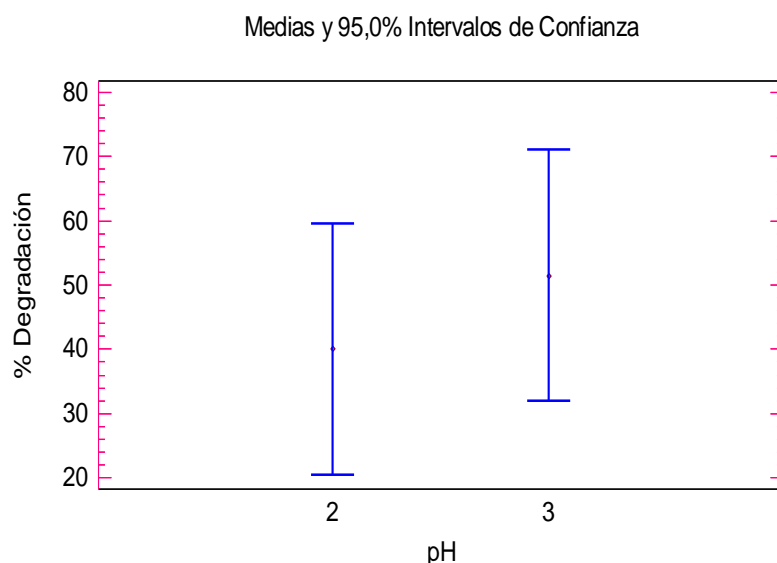


Gráfico 7. ANOVA multifactorial - % Degradación para pH

La gráfica que ilustra el comportamiento del pH frente a la degradación del contaminante, indica que el porcentaje de degradación a pH 2 es del 40% aproximadamente, mientras que con pH 3 la degradación es superior al 50%.

De los resultados obtenidos en los anteriores gráficos de interacción, se conocen las mejores condiciones para degradar el DNS en este caso de estudio, las cuales son:

Condiciones elegidas	
FACTOR	VALOR
pH	3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	300
Fe (ppm)	500

Tabla 22. Mejores condiciones de degradación

Estos resultados son comparables a los reportados en trabajos previos para la degradación de contaminantes en la industria textil, donde se ha determinado un gran efecto de la concentración del hierro sobre la velocidad y porcentaje de la remoción, además, que la concentración de peróxido de hidrógeno no causa ningún efecto sobre estos parámetros. (Kang S.F., 1998)

## 8.2 Determinación del orden de reacción para la cinética de degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico en el Reactor de Recirculación

Tiempo (min)	Absorbancia ( $A_{DNS}$ )	%Degradación	Concentración (ppm)	Ln [DNS]	1/[DNS]
0	0,65025	-----	15,8841	2,76533	0,06296
10	0,64175	1,3051	15,6768	2,75218	0,06379
20	0,54275	16,5064	13,2622	2,58492	0,07540
30	0,35655	45,0977	8,72073	2,16570	0,11467
40	0,29865	53,9883	7,30854	1,98904	0,13683
50	0,17865	72,4145	4,38171	1,47744	0,22822
60	0,17055	73,6582	4,18415	1,43130	0,23810
70	0,13775	78,6947	3,38415	1,21910	0,29550
80	0,13035	79,8310	3,20366	1,16429	0,31214
90	0,10925	83,0710	2,68902	0,98917	0,37188
100	0,10615	83,5470	2,61341	0,96066	0,38264
110	0,10395	83,8848	2,55976	0,93991	0,39066

Tabla 23. Datos requeridos para determinar el orden de reacción en el Reactor de Recirculación

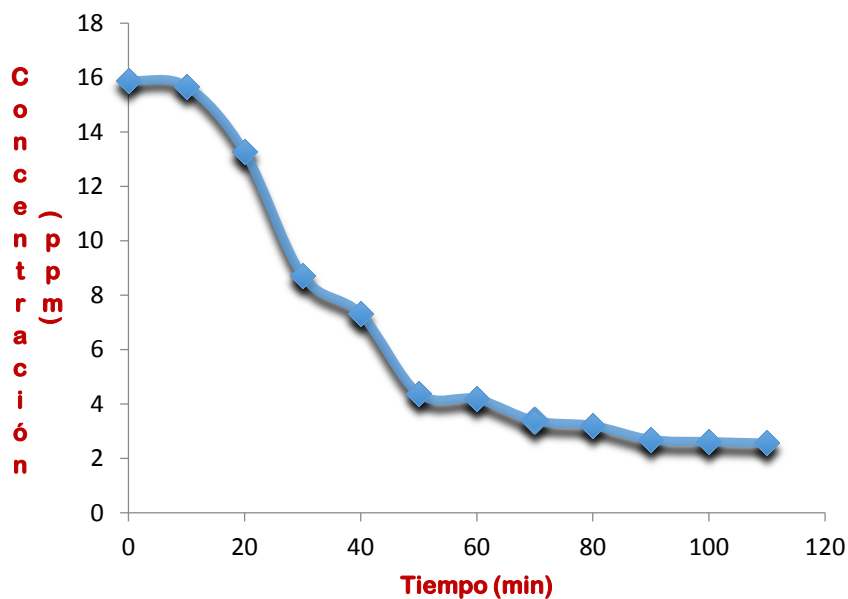


Gráfico 8. Comportamiento de la concentración del DNS en la muestra de estudio de la cinética en el Reactor de Recirculación

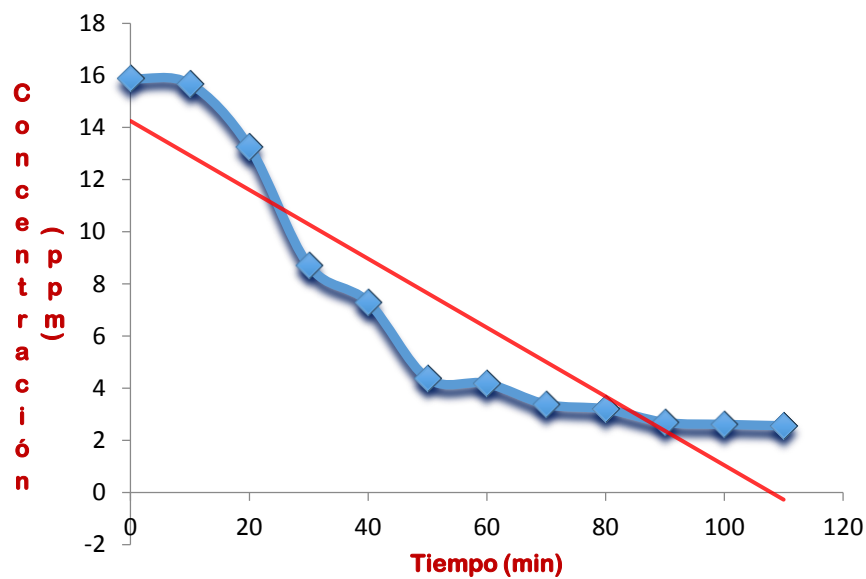


Gráfico 9. Regresión lineal para el comportamiento de la concentración de DNS con el tiempo en el Reactor de Recirculación

La linealización de la Gráfica 9 obedece a la ecuación:

$$[DNS] = -0,132t + 14,25$$

Ecuación 3

Con coeficiente de correlación:  $R^2 = 0,841$

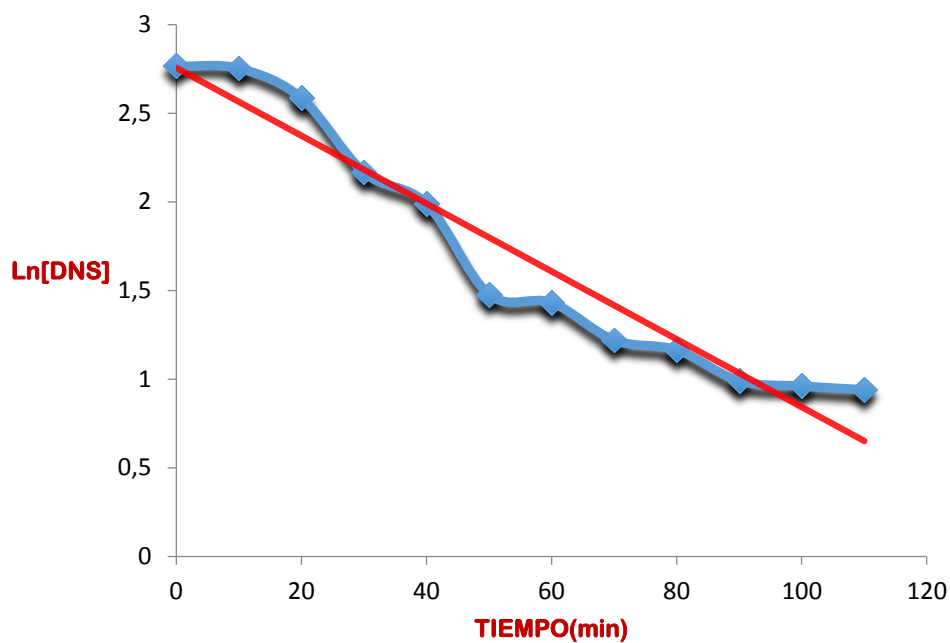


Gráfico 10. Linealización de la regresión lineal para el comportamiento del Ln[DNS] con el tiempo en el Reactor de Recirculación

La regresión lineal de la Gráfica 10 tiene un comportamiento según la ecuación:

$$[DNS] = -0,019t + 2,755$$

*Ecuación 4*

Con coeficiente de correlación:  $R^2 = 0,936$



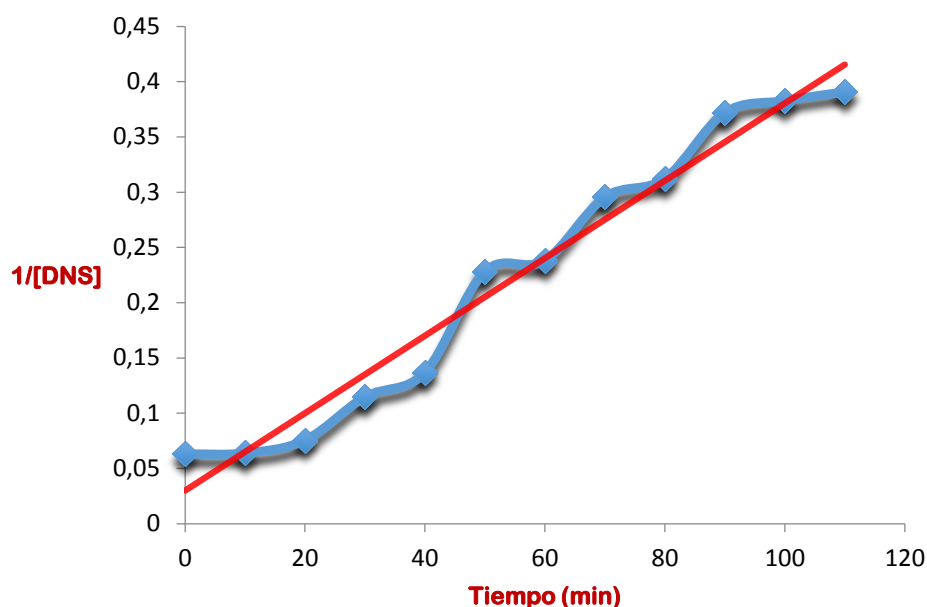


Gráfico 11. Linealización del inverso de la concentración de DNS en el tiempo para el Reactor de Recirculación

La regresión lineal de la Gráfica 11 tiene un comportamiento según la ecuación:

$$[DNS] = 0,003t - 0,03$$

Ecuación 5

Y coeficiente de correlación:  $R^2 = 0,969$

GRÁFICO	ECUACIÓN	R <sup>2</sup>	ORDEN DE LA REACCIÓN
9	$[DNS] = -0,132t + 174,25$	0,841	0
10	$\ln[DNS] = -0,019t + 2,755$	0,936	1
11	$[DNS]^{-1} = 0,003t - 0,03$	0,969	2

Tabla 24. Compilación de datos para las regresiones lineales de la cinética en el Reactor de Recirculación

Para el estudio de la cinética de degradación del DNS en el Reactor de Recirculación se eligió el orden de reacción tipo 1, ya que los valores de correlación 0,936 y 0,969 son muy cercanos y no se cuenta con la información de otros experimentos cinéticos, por ejemplo el método de aislamiento para decidir que se trata de un orden 2, de ésta forma nos acogemos a los datos de la literatura donde se ha reportado que el mejor modelo al que se ajusta la fotocatalisis es del tipo 1 (Alberto Corzo Lucioni, 2012); (Edwin de Jesús Muñoz Rábago, 2011); (Osorio, 2012). Este dato se confirma más adelante con el cálculo del tiempo de vida media.

De ésta manera tenemos que, es un proceso en el que la variable dependiente (Concentración) guarda relación proporcional con la primera potencia de la variable dependiente (Tiempo). La velocidad de la caída de las concentraciones del DNS eliminado por un proceso de primer orden es proporcional a su concentración. Si la velocidad de la caída de la concentración se expresa como  $\frac{-dC}{dt}$  (derivada de la concentración dividida por la derivada de tiempo, con signo negativo, porque las concentraciones disminuyen), en un proceso de primer orden

$$\frac{-dC}{dt} = K_e l x C_t$$

*Ecuación 6*

Donde  $K_e l$  es la constante de eliminación y  $C_t$  es la concentración en el tiempo  $t$ .

Un factor importante es el tiempo de vida media o período de semireacción, éste indica el tiempo necesario para que la concentración del reactivo se reduzca a la mitad (distancia, 2000). En el caso de una reacción de primer orden resulta:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-kt_{1/2}}$$

*Ecuación 7*

Y por lo tanto, la vida media viene dada por:

$$t_{1/2} = \frac{(\ln 2)}{k}$$

*Ecuación 8*

En nuestro caso,

$$t_{1/2} = \frac{(\ln 2)}{0,019}$$

$$t_{1/2} = 36,48 \text{ minutos}$$

Si se considerara la cinética tipo 2:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]}$$

$$t_{1/2} = 2,63 \text{ minutos}$$

Éste resultado comprueba que la mejor elección es el orden 1, para describir el comportamiento del sistema, puesto que como se observa en el Gráfico 9, a los 36

minutos aproximadamente ya se ha realizado una degradación de cerca del 50% del contaminante, mientras que entre los minutos 2 y 3 no se aprecia ningún valor de degradación.

### 8.3 Determinación del orden de reacción para la cinética de degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico en el Reactor Solar CPC

Tiempo (min)	Absorbancia ( $A_{DNS}$ )	%Degradación	Concentración (ppm)	Ln [DNS]	1/[DNS]
0	0,68675	-----	16,7744	2,8199	0,0596
10	0,40155	41,4686	9,81829	2,2842	0,1019
20	0,38605	43,7223	9,44024	2,2450	0,1059
30	0,36855	46,2669	9,01341	2,1987	0,1109
40	0,35985	47,5318	8,80122	2,1749	0,1136
50	0,34115	50,2509	8,34512	2,1217	0,1198
60	0,23565	65,5907	5,77195	1,7530	0,1733
70	0,16725	75,5362	4,10366	1,4119	0,2437
80	0,16305	76,1469	4,00122	1,3866	0,2499
90	0,16285	76,1760	3,99634	1,3854	0,2502

Tabla 25. Datos requeridos para determinar el orden de reacción en el Reactor Solar CPC

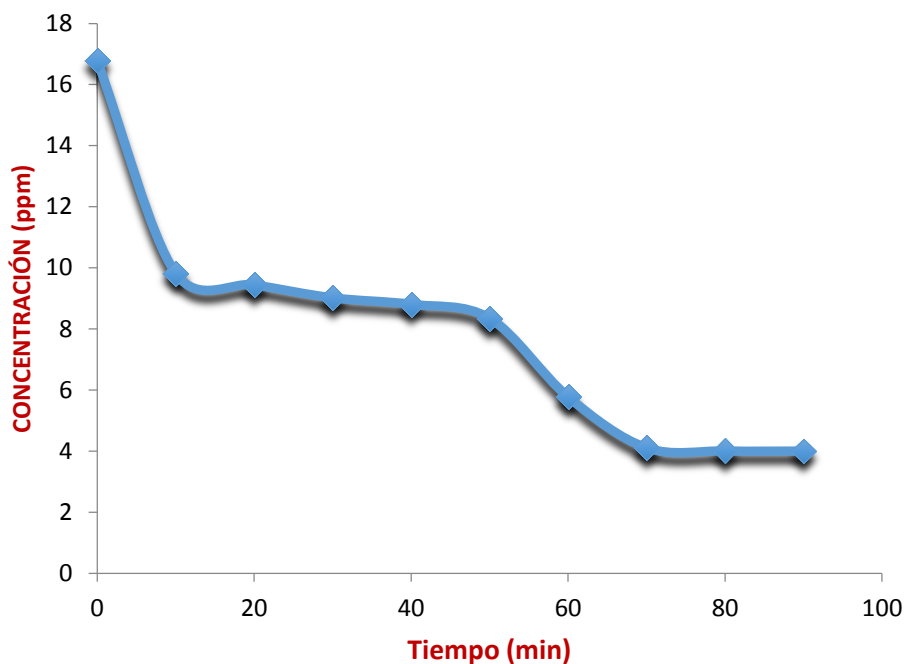


Gráfico 12. Comportamiento de la concentración del DNS en la muestra de estudio de la cinética en el Reactor Solar CPC

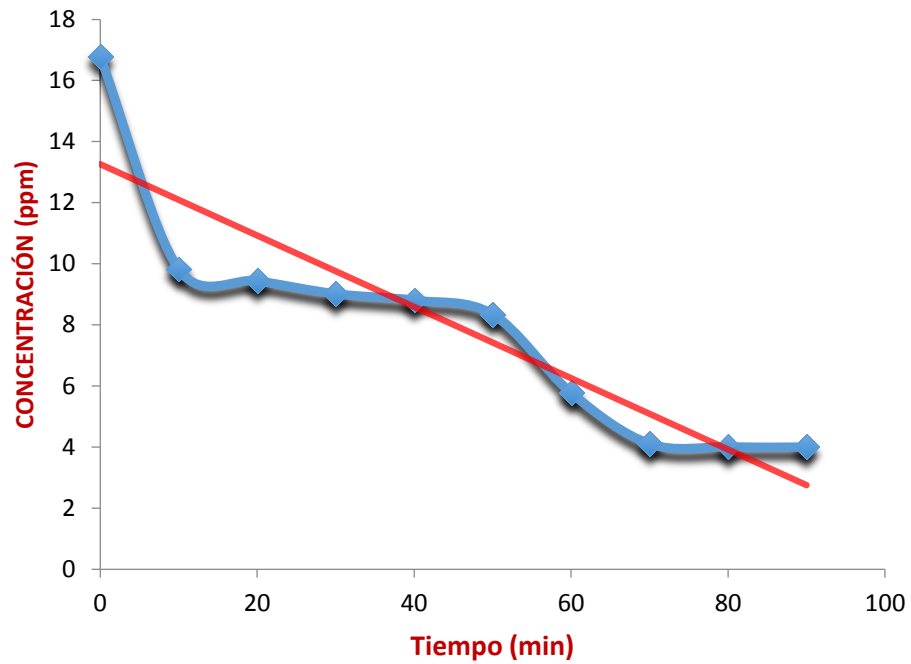


Gráfico 13. Regresión lineal para el comportamiento de la concentración del DNS con el tiempo en el Reactor Solar CPC

Ecuación de la gráfica 13:

$$[DNS] = -0,116t + 13,25$$

*Ecuación 9*

Coeficiente de correlación =  $R^2 = 0,824$

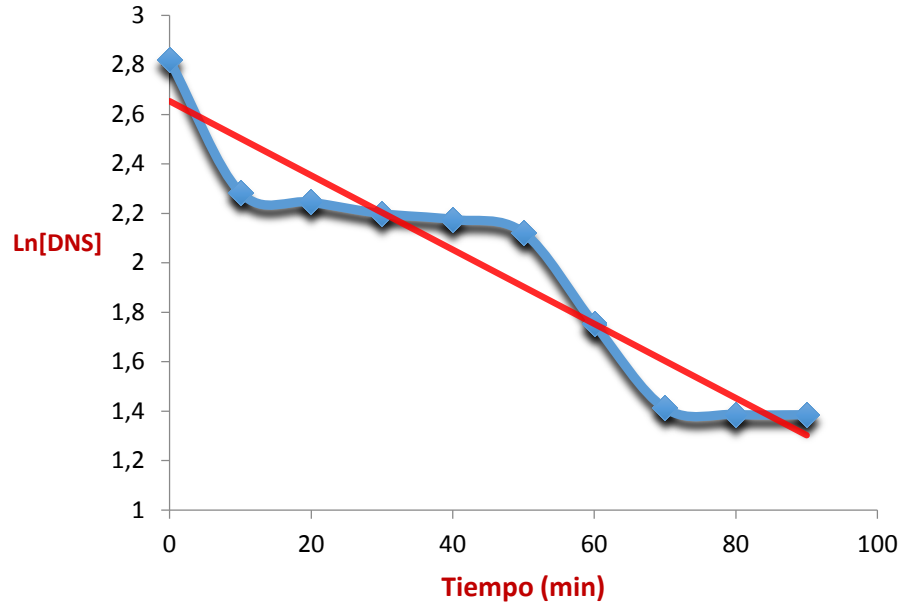


Gráfico 14. Linealización de la regresión lineal para el comportamiento del Ln[DNS] con el tiempo en el Reactor Solar CPC

Ecuación de la gráfica 14:

$$[DNS] = -0,015t + 2,653$$

*Ecuación 10*

Coefficiente de correlación:  $R^2 = 0,903$

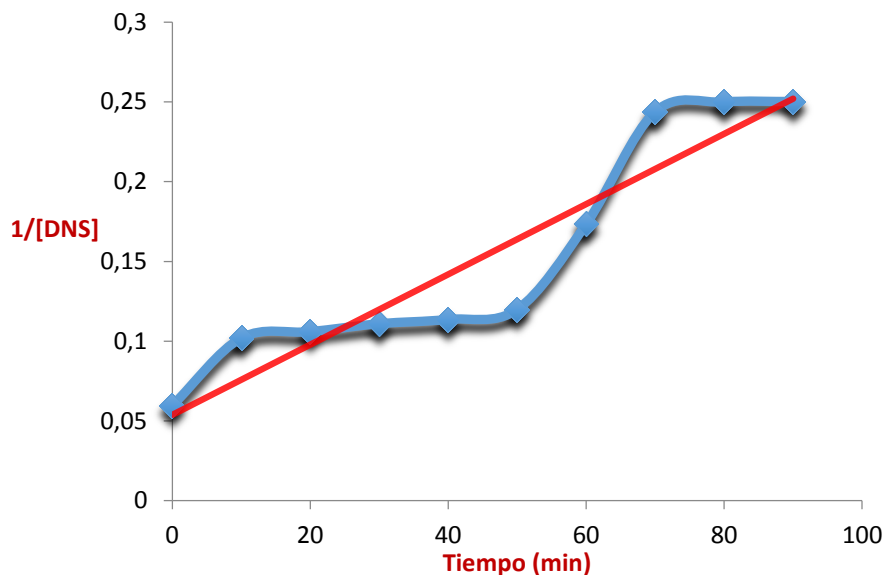


Gráfico 15. Linealización del inverso de la concentración con el tiempo en el Reactor Solar CPC

Ecuación de la gráfica 15:

$$[DNS]^{-1} = 0,002t + 0,053$$

Ecuación 11

Coefficiente de correlación:  $R^2 = 0,880$

GRÁFICO	ECUACIÓN	R <sup>2</sup>	ORDEN DE LA REACCIÓN
13	$[DNS] = -0,116t + 13,25$	0,824	0
14	$\ln[DNS] = -0,015t + 2,653$	0,903	<b>1</b>
15	$[DNS]^{-1} = 0,002t + 0,053$	0,880	2

Tabla 26. Compilación de datos para las regresiones lineales de la cinética en el Reactor Solar CPC

De acuerdo al coeficiente de correlación  $R^2 = 0,903$  los parámetros se ajustan a una línea recta dado que es una cinética de orden uno. Es un proceso en el que la velocidad de la caída de las concentraciones del DNS eliminado por un proceso de primer orden es proporcional a su concentración.

El tiempo de vida media viene dado por:

$$t_{1/2} = \frac{(\ln 2)}{k}$$

Ecuación 12



En nuestro caso,

$$t_{1/2} = (\ln 2) / 0,015$$

$$t_{1/2} = 46,20 \text{ minutos}$$

Éste tiempo de vida media corresponde al promedio de las medidas entre el minuto 10 y el 50 que es el rango donde la degradación se hace menos apreciable y que corresponde de igual manera a la disminución de la intensidad de radiación solar, según el reporte de Hidroclimatológico de la estación El Lago, Gráfico 4.

En cualquier reacción de primer orden (del tipo  $A \rightarrow B$ ), habrá una caída exponencial de la concentración del reactivo, como se puede ver en el gráfico 13 correspondiente a una reacción en la que  $[DNS] = 20\text{ppm}$  y  $k = 0,116 \text{ min}^{-1}$ . En cualquier reacción de primer orden, hay también una relación lineal entre el  $\ln[\text{reactivo}]$  y el tiempo, como se puede ver en la gráfica 14. La pendiente de esta gráfica semilogarítmica es sencillamente  $-k$ , es decir: 0,015.

#### 8.4 Ensayo de biotoxicidad

La baja de *Nauplios* en la solución de agua marina durante las 24 horas de observación, se puede atribuir a la estabilización de la población ideal para el volumen de agua disponible y a la alimentación.

La muerte de los *Nauplios* en las soluciones degradadas en el Reactor de Recirculación y el Reactor Solar CPC pudo deberse a la formación de compuestos intermediarios tóxicos y/o a la alta concentración de hierro (500ppm), ya que los valores máximos permisibles de Hierro en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a sistemas de alcantarillado público, son: 3ppm y 10ppm respectivamente (SOSTENIBLE, 1993). De acuerdo con esto se ve la necesidad de remover el hierro soluble de la solución degradada por los métodos de estudio aquí realizados, para cumplir con los estándares ambientales determinados por la ley.

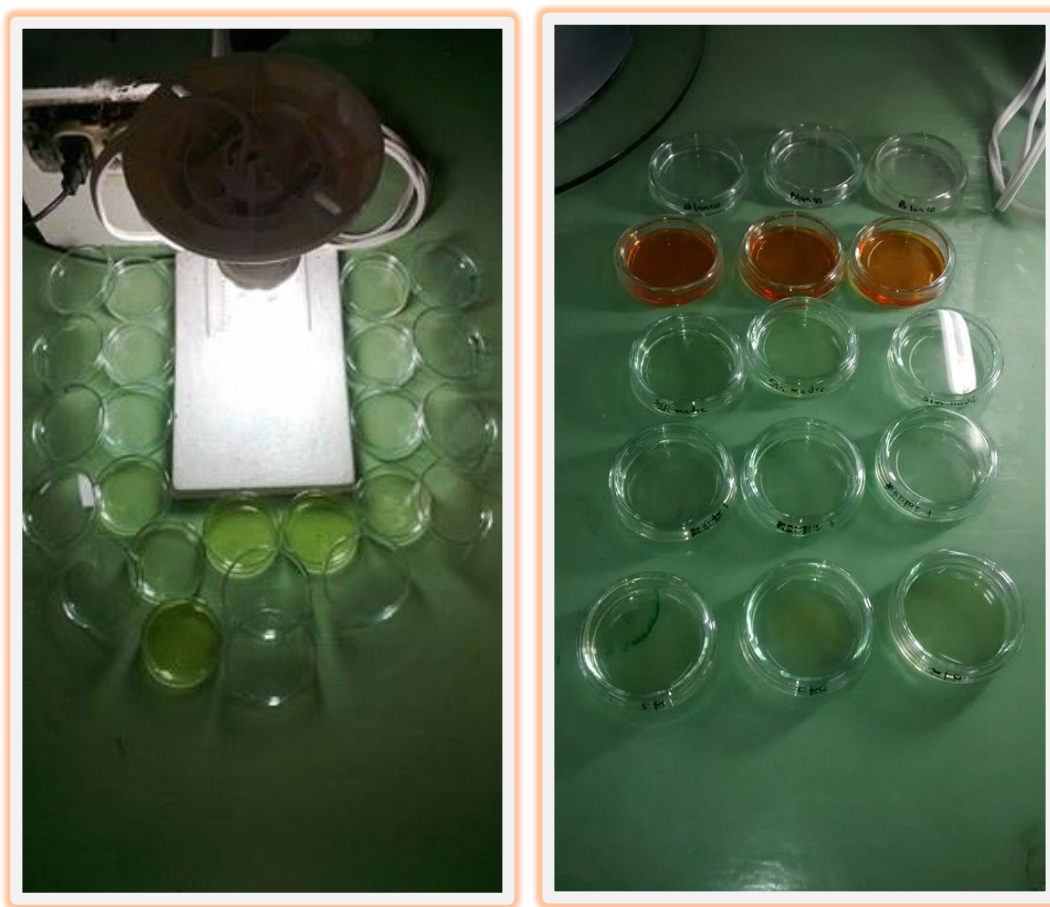


Ilustración 15. Fotografía de los Nauplios en las soluciones de prueba por 24 horas

### 8.5 Comparación de los resultados obtenidos con Fotocatálisis Heterogénea y Fotocatálisis Homogénea (Foto-Fenton)

PARÁMETRO	ESTUDIO	
	Fotocatálisis Heterogénea	Foto-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	300	300
Fe (ppm)	---	500
TiO <sub>2</sub> (ppm)	0,7	---
pH	4	3

Tabla 27. Mejores condiciones de degradación para Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton



PARÁMETRO	ESTUDIO			
	Fotocatálisis Heterogénea En Reactor de Recirculación	Fotocatálisis Heterogénea En Reactor Solar CPC	Foto-Fenton En Reactor de Recirculación	Foto-Fenton En Reactor Solar CPC
Degradación primaria	A los 124min	A los 90min	A los 110min	A los 90min
	78,93%	21,45%	83,88%	76,18%
DQO inicial (mgO <sub>2</sub> /L)	44,31	472,65	18,0	18,0
DQO final (mgO <sub>2</sub> /L)	191,04	240,28	<0,7	12
Degradación Secundaria	Interferencia	49,16%	96,1%	33,33%
COT inicial	11,55	84,63	18,0	18,0
COT final	8,31	63,46	7,0	5,8
Degradación Secundaria	27,53%	25,01%	61,1%	67,78%

Tabla 28. Resultados de degradación primaria y secundaria en Reactor con UV y Reactor Solar CPC para Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton

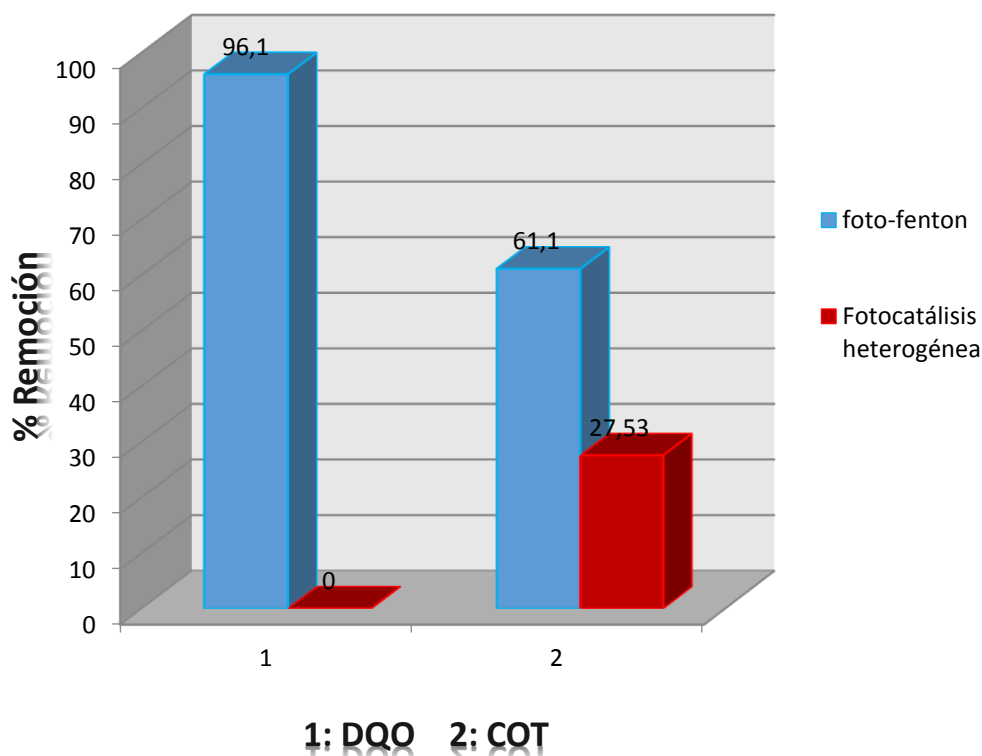


Gráfico 16. Porcentaje de remoción de COT y DQO en soluciones de 20 ppm en DNS tratadas con tecnologías: Fotocatálisis Heterogénea (Reactor Tipo Bach) y Foto-Fenton (Reactor de Recirculación)

El Gráfico 16 muestra los porcentajes de remoción de DQO y COT del diseño de experimentos aplicado sobre una carga orgánica de 20ppm en DNS con el fin de evaluar los parámetros propios de las tecnologías.

La tecnología Foto-Fenton ha mostrado ser muy eficiente en la degradación de la materia orgánica presente en el agua tratada, indicado por las altas remociones de COT y DQO. Cabe resaltar que el resultado de remoción en DQO para la fotocatalisis heterogénea en el estudio previo no pudo ser concertado debido a posibles interferencias según se cita en dicho estudio (Angela María Carvajal Gómez, 2012).

Es posible encontrar valores bajos de remoción con la fotocatalisis heterogénea debido principalmente a que, por ser una matriz con un alto valor de turbiedad, la radiación no pudo alcanzar la intensidad requerida al interior del reactor para que se llevaran a cabo todas las reacciones químicas necesarias para la destrucción de los compuestos orgánicos presentes, por lo tanto, es posible alcanzar una mayor remoción con un tiempo de exposición más prolongado. Factor que favorece a la fotocatalisis homogénea, ya que al no operar con  $TiO_2$  la muestra permanece translúcida en todo el proceso.

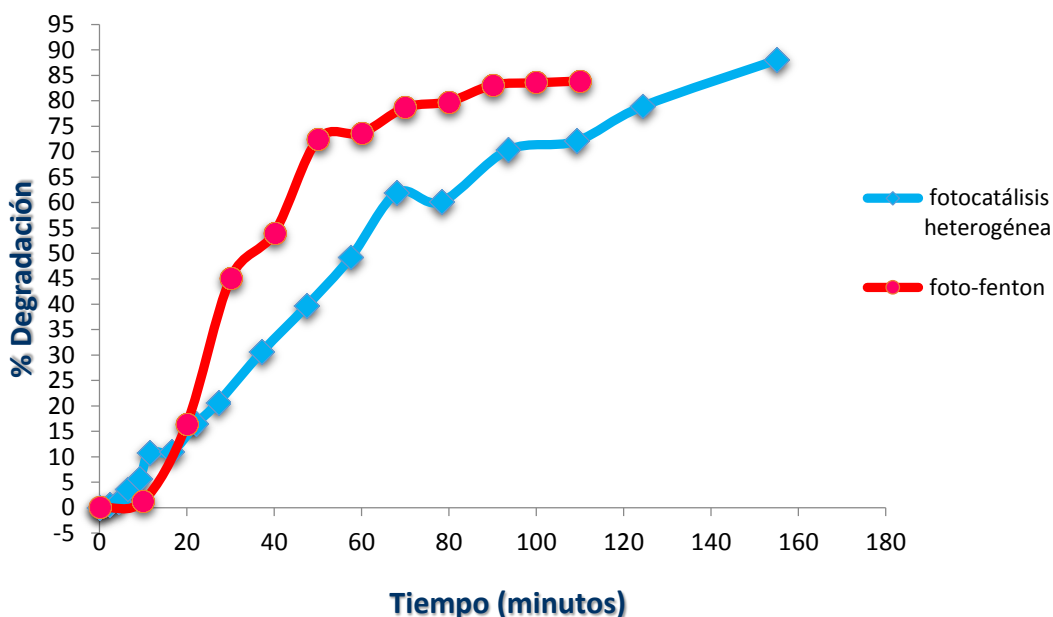


Gráfico 17. Evolución de la degradación de DNS en función del tiempo de irradiación para los dos procesos degradativos en el Reactor Tipo Bach (Fotocatalisis Heterogénea) y en el Reactor de Recirculación (Foto-Fenton)

El Gráfico 17 muestra los resultados de la comparación entre los dos procesos de degradación descritos antes. Como se observa, en la figura se despliega el comportamiento de la degradación de DNS como función del tiempo de irradiación. Es notorio que la degradación del DNS inició un poco más lenta durante el proceso utilizando Fe como catalizador (Foto -Fenton), sin embargo,

después de 20 minutos de irradiación la degradación del contaminante empezó a ser notoria con un valor de 16,5064% y con Fotocatálisis Heterogénea en un tiempo de 22,1 minutos había degradado 16,44%. A partir de éste tiempo la diferencia se percibe más amplia presentándose en el caso de Foto-Fenton, un tiempo máximo de operación entre el minuto 20 y 70. Después de haber alcanzado éste valor máximo, ya no se observa disminución significativa de la concentración desde el minuto 90 aproximadamente. Esto indica una tendencia a la estabilidad debida al agotamiento del peróxido, a diferencia de la Fotocatálisis Heterogénea, la cual en éste tiempo continúa la degradación.

Con Fotocatálisis Heterogénea a partir de la lectura a los 78,3 minutos aproximadamente empieza a disminuir el incremento de los porcentajes de degradación y por ello las lecturas deben realizarse con mayores intervalos de tiempo, pasando a realizar lecturas de 10 a 20 y 30 minutos.

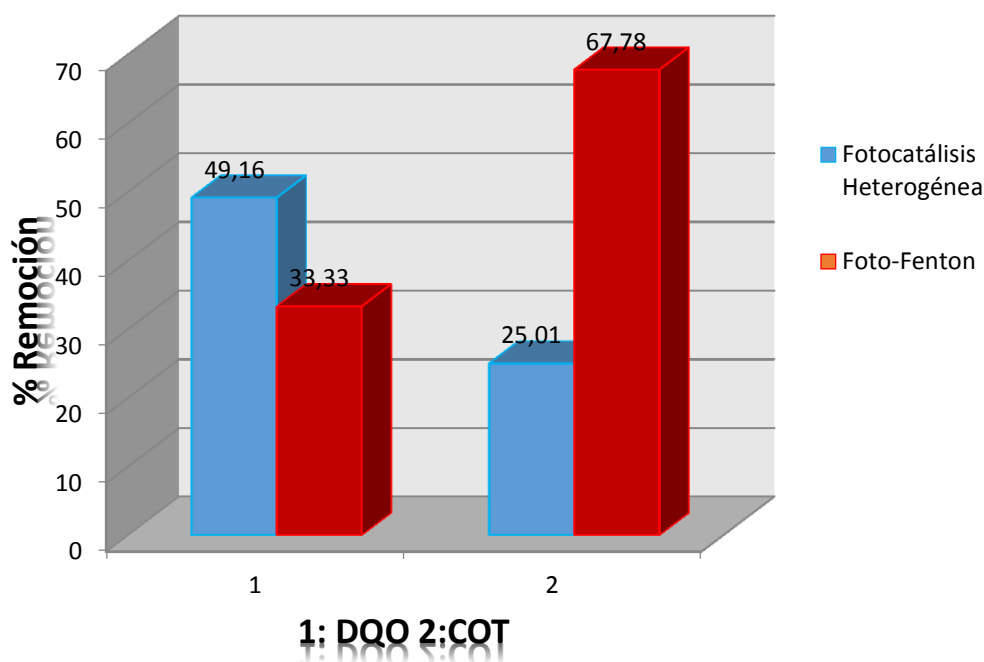


Gráfico 18. Porcentaje de remoción de DQO y COT en soluciones de 20 ppm tratadas con tecnologías: Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton en el Reactor Solar CPC.

En éste esquema se aprecia una remoción en términos de DQO más alta para la fotocatálisis heterogénea, pero un valor de remoción en términos de COT más alto para el caso de estudio con Foto-Fenton. La causa de dichos valores tiene su explicación en la cantidad de fotones presentes en éste experimento con radiación solar, ya que la foto reducción del hierro se ve considerablemente afectada por la

cantidad de estos fotones, cuando se irradia el compuesto con ondas electromagnéticas de la zona visible o ultravioleta ( $\lambda$  entre 300 y 750 nm), las energías de los fotones están entre 600 y 200 kJ/mol. Estas energías son suficientes para superar ampliamente la energía de activación de la reacción redox (Inorgánica, 2013). Por lo tanto, la cantidad de  $\text{Fe}^{+2}$  presente en la muestra degradada por Foto-Fenton es alta y ello conlleva a un aumento en el valor de la DQO, que fue 12mg  $\text{O}_2/\text{L}$ , según la Tabla 28. Sin embargo el valor de remoción en términos de COT da claridad de una buena mineralización de la materia orgánica por ésta técnica.

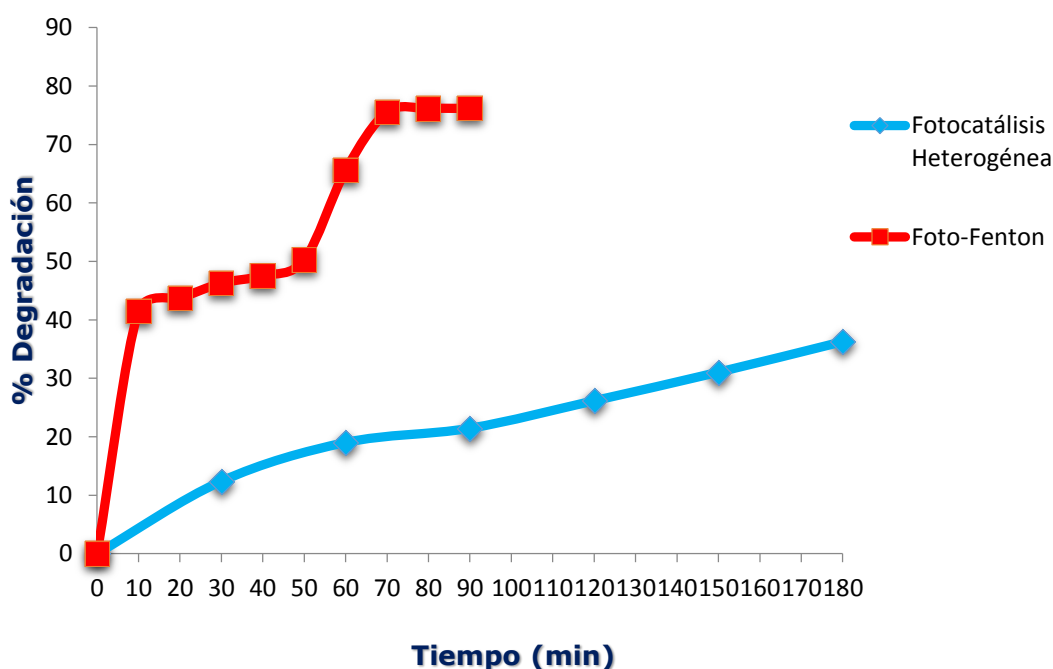


Gráfico 19. Evolución de la degradación de DNS en función del tiempo de irradiación para el proceso degradativo en el Reactor Solar CPC por Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton

En la gráfica 19 se aprecia que para la cinética solar con Foto-Fenton, a los 10 minutos había degradado cerca del 40% siendo éste el primer aumento apreciable. El segundo se muestra a los 50 minutos pasando de 50% a 70%, rangos en los cuales hay aumento en la intensidad de la radiación solar; entre el minuto 10 y el 50 se aprecia una caída de la intensidad de radiación solar, haciendo que la degradación ocurra más lentamente, según el reporte Hidroclimatológico de la estación El Lago, Gráfico 4. Desde el minuto 80 al 110 el porcentaje de degradación se mantiene constante, tiempo que corresponde al consumo total del peróxido de hidrógeno de acuerdo al Test de peróxidos Merckoquant, el cual detecta peróxidos entre los rangos de 0,5 y 25 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



En la gráfica que ilustra el comportamiento de degradación por Fotocatálisis Heterogénea se puede ver bajo incremento en el porcentaje de degradación en todo el proceso y una menor degradación con respecto al proceso con Foto-Fenton.

En los Gráficos 17 y 19 se observa una disminución de la concentración del contaminante en los primeros minutos de irradiación y después de un tiempo, al haber alcanzado un valor máximo se presenta un tramo de gráfica de pendiente cercana a cero. Esto indica poca degradabilidad o ninguna degradabilidad. En el caso del experimento con el Reactor de Recirculación, el valor máximo se obtiene alrededor de los 90 minutos de irradiación y el valor de la concentración no varía significativamente en los siguientes 30 minutos; en el caso de estudio con el Reactor Solar CPC, el valor máximo se presenta a los 70 minutos y la concentración se mantuvo sin variación significativa los siguientes 20 minutos. Este comportamiento se debe al agotamiento del peróxido de hidrógeno presente en la mezcla de reacción. Es claro que una vez que todo el peróxido ha reaccionado, el proceso Foto-Fenton se detiene, sin importar que la mezcla de reacción se mantenga con irradiación por lo que la concentración del contaminante se mantendrá constante una vez que el reactivo se ha consumido.

Estos resultados coinciden con los reportados en la literatura (I.A., 1999), donde se concluye una mayor eficiencia del proceso en fase homogénea para la degradación de colorantes en efluentes de la industria textil.

La Fotocatálisis Heterogénea es más económica en cuanto al proceso de eliminación del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) puesto que se logra mediante filtración, mientras que la remoción del hierro soluble en Foto-Fenton es más costosa debido a que debe realizarse con precipitación mediante Hidróxido de Amonio ajustando el pH y una posterior filtración u otra técnica posible. De aquí la importancia de determinar una relación costo/beneficio para decidir la técnica a emplear, ya que como se indicó antes, con la técnica de Foto-Fenton se logra una mayor remoción de materia orgánica en menos tiempo, lo que también favorece menores gastos de energía eléctrica y reactivos químicos.



## 9 CONCLUSIONES

Todos los experimentos se han repetido las veces que han sido necesarias, con el fin de poner a punto las técnicas analíticas y demostrar la aplicabilidad de las mismas. Únicamente aquellos experimentos que han llevado a resultados concluyentes y/o interesantes son recogidos en el presente trabajo.

- A partir de la selección de los parámetros sujetos a prueba, se realizaron las combinaciones posibles entre ellos obteniendo su respectivo porcentaje de degradación. Las mejores condiciones encontradas para la degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico (DNS), según el análisis ANOVA multifactorial en Statgraphics Centurion XV, fueron: pH 3,0; 300ppm de Peróxido de Hidrógeno y 500ppm de Cloruro Férrico.
- La Fotocatálisis Homogénea probada con luz ultravioleta y energía solar es un método eficaz para la degradación de DNS en el agua. Se ha conseguido con esta técnica una degradación primaria de 83,88% en el Reactor de Recirculación y de 76,18% en el Reactor Solar CPC. En cuanto a la degradación secundaria: de 61,1% y 67,78% en COT en el Reactor de Recirculación y Reactor Solar CPC respectivamente y de 96,1% y 33,33% en DQO en Reactor de Recirculación y Reactor Solar CPC respectivamente.
- En el estudio de toxicidad usando *Artemia Salina*, se determinó que en las soluciones tratadas se presenta un índice de mortalidad del 100% en las primeras 4 horas de prueba, atribuible a la alta concentración de hierro, que excede en un 5000% el parámetro permisible para vertimientos puntuales a cuerpos de agua y sistemas de alcantarillado público (SOSTENIBLE, 1993) y/o a una pequeña concentración de peróxido de hidrógeno no detectable por el Test Merckoquant para peróxidos, además pudo ocurrir la formación de compuestos intermediarios tóxicos durante el proceso de degradación.
- En la comparación del estudio de la degradación del Ácido 3,5-Dinitrosalicílico con Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton, se concluyó que con la última se obtienen porcentajes más altos de mineralización de la materia orgánica tanto en el Reactor de Recirculación como en el Reactor Solar CPC. Además, se demostró que la degradación con Foto-Fenton es más eficiente que con Fotocatálisis Heterogénea, ya que degrada mayor cantidad de materia orgánica (Gráficos 16 y 18) en menos tiempo, hecho que puede observarse claramente



en los Gráficos 17 y 19 donde el tiempo de exposición a la radiación fue mayor para el caso de la Fotocatálisis Heterogénea.

- Las desventajas encontradas del estudio con Foto-Fenton, tales como la muerte de los *Nauplios* en las soluciones tratadas y el alto valor de DQO en la cinética con el Reactor Solar CPC, podrían no ser desventajas del método, sino de los altos niveles de sal de hierro utilizados en este estudio. Para un estudio posterior podría plantearse la posibilidad de emplear menor cantidad de sal de hierro, evaluando varias concentraciones con el fin de no comprometer porcentaje de degradación, ya que como se vio en la discusión de resultados, el análisis ANOVA multifactorial indica una alta influencia de la concentración de Hierro en éste caso de estudio.

## 10 RECOMENDACIONES

- Realizar un seguimiento de la DQO y el COT durante el proceso de degradación. Este análisis es muy importante ya que comparándolo con el estudio de la absorbancia arrojará información sobre la posible aparición de compuestos intermediarios y por supuesto, también ofrecerá una visión del grado y velocidad de degradación. Además, hacer un seguimiento mediante técnicas espectroscópicas para determinar la naturaleza de los compuestos intermedios generados.
- Habiéndose establecido las condiciones óptimas de degradación y la comparación con las condiciones encontradas bajo la Fotocatálisis Heterogénea, se pueden establecer nuevas líneas de investigación, partiendo de este proyecto. Se considera que las posibilidades más relevantes serían:
  - Aplicar más las alternativas de desarrollo sostenible o respetuosas con el medio ambiente que tienen en cuenta la energía solar como fuente de radiación para la eliminación de contaminantes y así ahorrar el costo de la lámpara de UV en estudios posteriores.
  - Utilización experimental de otros catalizadores, por ejemplo Sulfato Ferroso, cuyo catalizador ha sido ampliamente utilizado en otros estudios de fotocatalisis, quizá por no ser un reactivo higroscópico lo que hace fácil su manipulación.
- Se sugieren estudios posteriores para obtener una dosis ideal de sal de hierro lo suficientemente baja como para que la solución tratada pueda ser vertida directamente después de asegurar la ausencia de peróxido de hidrógeno comprometiendo la calidad del efluente en términos de ecotoxicidad pero sin afectar la efectividad del proceso. Este hecho puede reducir los costos del proceso fotocatalítico y facilita enormemente la operación en plantas de tratamiento.
- Ya que los metales pesados disueltos en la solución tratada deben eliminarse antes de proceder a su vertido en la red de alcantarillado público o al medio natural, se podría generar la precipitación del hierro empleando un reactivo alcalino hasta alcanzar el valor de pH ideal (superior a 7,7). Los reactivos alcalinos utilizados son el hidróxido sódico (NaOH), carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido cálcico ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), siendo éste último más empleado debido a su economía. Al disolverse en agua, debería precipitar formando hidróxido de hierro (III),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , insoluble; sin embargo, forma una disolución coloidal de ese compuesto, que presenta el típico color pardo de las





disoluciones de sales de hierro (III), que se pueden remover mediante procesos de coagulación o floculación.

- Para lograr una mineralización completa (desaparición total del COT), sería necesario someter al contaminante a un mayor tiempo de operación adicionando más cantidad de peróxido de hidrógeno para continuar con la generación de radicales hidroxilo y la consecuente degradación de la materia orgánica.
- Aprovechando la eficiencia del proceso con Foto-Fenton, se podría pensar en realizar una investigación posterior con mayor concentración de contaminante, extendiendo el tiempo de operación.
- Comparar o realizar un estudio de viabilidad económica de este trabajo con otras técnicas de disposición final de residuos como incineración, pirólisis y gasificación.
- Se sugiere realizar ensayos posteriores con relaciones molares de  $H_2O_2$ /Hierro entre 10 y 26 como lo recomienda Jaime P. Clemente (CLEMENTE), de acuerdo al efecto de la cantidad de sal de hierro, con el fin de tener una óptima velocidad de degradación sin disminuir la eficiencia de la reacción.



## 11 BIBLIOGRAFÍA

Alberto Corzo Lucioni, J. V. (2012). Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera. *Revista Iberoamericana de Polímeros* , 60-68.

Angela María Carvajal Gómez, L. J. (2012). *Evaluación de la degradación por fotocatalisis heterogénea en un reactor artesanal y heliofotocatalítico del ácido 3,5-dinitrosalicílico*. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira.

Bigda, R. (1995). Consider Fenton`s chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress* , 63-65.

Cataluña, U. P. (s.f.). *Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton*. Recuperado el 01 de junio de 2013, de <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/8325/1/01.pdf>

Chen, Q. P. (2009). Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation. *Journal of Hazardous Materials* , 901-908.

CLEMENTE, J. P. (s.f.). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles*. Recuperado el 02 de Agosto de 2013, de Universidad Politécnica de Valencia: <http://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/2241/tesisUPV2816.pdf>

Curt, J. F. (2012). *Métodos analíticos para aguas residuales*. Ciudad de México.

depuradoras, F. y. (s.f.). *Parámetros del agua*. Recuperado el 02 de Agosto de 2013, de <http://www.fosasydepuradoras.es/index.php?pagina=tecnico&tecnico=DQO>

distancia, U. N. (2000). Cinética y equilibrio químico. En T. 4, *Fisicoquímica* (págs. 150-188).

DOVE. (s.f.). *Portalpez*. Recuperado el 3 de Marzo de 2014, de Biblioteca: <http://biblioteca.portalpez.com/la-artemia-salina-vp15740.html>

Edwin de Jesús Muñoz Rábago, V. R. (2011). *Cinética de la decoloración de colorantes comerciales en una muestra modelo en presencia de un catalizador y luz uv*. poza rica-tuxpan: universidad veracruzana facultad de ciencias químicas.

Felipe Fernando Martínez-Jerónimo, F. E. (s.f.). *Ensayo de toxicidad aguda con larvas y juveniles de los peces Brachydanio rerio y Poecilia reticulata*. Recuperado el 03 de Marzo de 2014, de <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/573/cap8.pdf>



García, L. A. (Mayo de 2009). *Proceso Fotofenton de oxidación química para el tratamiento de aguas industriales*. Recuperado el 02 de Agosto de 2013, de Universidad Carlos III de Madrid: [http://e-archivo.uc3m.es/bitstream/10016/8256/1/PFC\\_Luis\\_Acosta\\_Garcia.pdf](http://e-archivo.uc3m.es/bitstream/10016/8256/1/PFC_Luis_Acosta_Garcia.pdf)

Girona, E. d. (s.f.). *Tratamiento de aguas residuales mixtas para más de 100.000 habitantes equivalentes*. Recuperado el 07 de Agosto de 2013, de <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/10054/1/Mem%C3%B2ria.pdf>

I.A., A. (1999). Degradation of commercial reactive dyestuff by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation process: a comparative study. *Dyes and Pigments* , 95-108.

IBAÑEZ, P. F. (2010). Procesos de fotocatalisis solar para la detoxificación y descontaminación de aguas. *data tecnia* , 24-35.

Inorgánica, Q. (2013). *Preparación de un compuesto de coordinación*. Recuperado el 19 de Marzo de 2014, de [http://dec.fq.edu.uy/catedra\\_inorganica/inorganica/practica12.pdf](http://dec.fq.edu.uy/catedra_inorganica/inorganica/practica12.pdf)

Kang S.F., L. C. (1998). Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of UV light and ferrous ion. *Journal of Hazardous Materials* , 317-333.

Lachheb, H. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis* , 75-90.

Larrain, A. A.-S. (1999). Toxicity of Metals and Pesticides Using the Sperm Cell Bioassay with the Sea Urchin *Arbacia spatuligera*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* , 62:749-757.

Larrain, A. E.-S. (1998). Sensitivity of the meiofaunal Copepod *Tisbe longicornis* to K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> under varying temperature regimes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* , 61:391-396.

Martínez, M. I. (2005). *Guía para la Gestión Integral de Residuos Peligrosos*. Montevideo, Uruguay: Centro Coordinador del Convenio de Basilea para América Latina y el Caribe.

Osorio, P. A. (2012). Degradación de resorcinol por fotocatalisis heterogénea usando TiO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Scientia et Technica* , 194-198.

Perez, O. R. (2008). *Caracterización de diversas poblaciones de artemia desde el punto de vista de su composición en ácidos grasos y de sus patrones moleculares*. Valencia: Servei de Publicacions.



- QUÍMICO, U. D. (2010). *Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)*. Shimadzu.
- Rubio, M. I. (2000). *Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocátalisis solar*. Almería: Plataforma solar de Almería.
- Sánchez, C. Y. (s.f.). Recuperado el 13 de Febrero de 2014, de [http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/10087/4/Yag%C3%BCe%20S%C3%A1nchez,%20Cristina\\_3.pdf](http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/10087/4/Yag%C3%BCe%20S%C3%A1nchez,%20Cristina_3.pdf)
- Sandoval, M. T. (s.f.). *Efectos producidos por el biocida Carbofurán® sobre larvas de Physalaemus biligonigerus. Resultados preliminares*. Recuperado el 03 de Marzo de 2014, de Anatomía Comparada - Departamento de Biología - Facultad de Cs. Exactas y Naturales y Agrimensura - UNNE: <http://www.unne.edu.ar/unnevieja/Web/cyt/cyt/2002/06-Biologicas/B-041.pdf>
- Silva, J. L.-S. (2001). Utilization of *Odonthestes regia* (Atherinidae), from the South Eastern Pacific as a test organism for bioassays; study of its sensitivity to six chemicals. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* , 66:570-575.
- SOSTENIBLE, M. D. (1993). *Parámetros y valores límites máximos permisibles en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a sistemas de alcantarillado público*. Santa Fé de Bogotá: Artículo 5 de la Ley 99.
- Soto, E. G.-S. (2003). Acute toxicity of organic and inorganic compounds on the freshwater cyclopoid copepod *Eucyclops neumani neumani*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* , 70:1017-1021.
- Suárez, P. L. (2013). Artemia, Alimento de Peces ... y Humanos. *Ciencia y Mar* , 49-55.
- Troncoso, L. R. (2000). Effects of copper on the fitness of the Chilean scallop *Argopecten purpuratus* (Mollusca: Bivalvia). *Hydrobiologia* , 420: 185-189.
- Vásquez, J. C. (2002). *Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar*. Almería: Departamento de Hidrogeología y Química Analítica Universidad de Almería.
- Xavier Domènech, W. F. (s.f.). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. Recuperado el 01 de JUNIO de 2013, de <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/06cap01.pdf>
- Xavier Domènech, W. F. (s.f.). *Tratamiento de efluentes y desechos Procesos avanzados de oxidación: Parte 1: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. Recuperado el 07 de Agosto de 2013, de <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/entregacs.asp?IdEntrega=2948>



Zúñiga, M. P.-S. (2003). Toxicity of copper on four Chilean marine mussels. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* , 71:1167-1174.