

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE AMARILLO
REACTIVO, ÚTIL EN LA INDUSTRIA TEXTIL POR FOTODEGRADACIÓN CON
MÉTODOS COMPARATIVOS ENTRE CATÁLISIS HETEROGÉNEA (TiO₂) Y
HOMOGÉNEA (FOTO-FENTÓN)**

**YAMILE ALEJANDRA TOBÓN CARVAJAL
CODIGO: 1088274444**

**MARIO ALEJANDRO PEÑALOZA
CODIGO: 1112769027**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS
QUÍMICA INDUSTRIAL
GRUPO DE FOTOCATÁLISIS Y ESTADO SÓLIDO (GIFES)
PEREIRA- RISARALDA
2014**

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE AMARILLO
REACTIVO, ÚTIL EN LA INDUSTRIA TEXTIL POR FOTODEGRADACIÓN CON
MÉTODOS COMPARATIVOS ENTRE CATÁLISIS HETEROGÉNEA (TiO₂) Y
HOMOGÉNEA (FOTO-FENTÓN)**

YAMILE ALEJANDRA TOBÓN CARVAJAL

MARIO ALEJANDRO PEÑALOZA

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Químico industrial**

Director.

VLADIMIR ARIAS RAMÍREZ

QCO. INDUSTRIAL, CANDIDATO A MAGISTER EN QUÍMICA

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS
QUÍMICA INDUSTRIAL
GRUPO DE FOTOCATÁLISIS Y ESTADO SÓLIDO (GIFES)
PEREIRA- RISARALDA
2014**

Nota de aceptación:

Presidente del jurado

Jurado

Jurado

Pereira, ___ de ___ de 2014

*A nuestras adoradas madres, por su amor,
apoyo incondicional, por permitirnos soñar
y creer en cada uno de nuestros sueños... Mil gracias*

AGRADECIMIENTO

A nuestras madres Ana Oliva Carvajal S y María Marlenly Peñaloza C, por tantos años de esfuerzo, lucha y amor incondicional.

Al director de este trabajo, el profesor Vladimir Arias Ramírez, candidato a M.SC y Químico Industrial, por su guía, paciencia y por atender cada una de nuestras inquietudes oportunamente.

Al profesor Héctor Fabio Cortés, candidato a Ph.D., M.Sc., Químico por sus grandes aportes, recomendaciones y guía en la realización de nuestro trabajo.

Al profesor Hoover Albeiro Valencia, Ph.D., M.Sc., Químico por sus valiosos aportes y estar presto a resolver nuestras dudas.

Al profesor Nelson Contreras Coronel (UTP), por la revisión y corrección del anteproyecto.

Al profesor Carlos Humberto Montoya Navarrete, Jefe de laboratorios de Química (UTP), por facilitarnos las instalaciones físicas, los equipos y los servicios de análisis que brinda la Universidad Tecnológica de Pereira para realizar este trabajo.

A Javier Octavio Cardona Marín, por su amabilidad y por facilitarnos los materiales requeridos en el desarrollo de este trabajo.

A la empresa COATS Cadena Andina S.A por facilitarnos el colorante reactivo Novacron Yellow LS-4G, base de nuestra investigación.

Al profesor Oscar Marino M, por su contribución en el desarrollo del análisis de toxicidad.

Agradeciendo de todo corazón a todos aquellos que de alguna forma nos apoyaron, ayudaron, nos guiaron, compartieron buenos y malos momentos y sobre todo nos tuvieron mucha paciencia.

TABLA DE CONTENIDO

Pág.

1.	INTRODUCCIÓN.....	14
1.1	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	16
2.	JUSTIFICACIÓN.....	17
3.	OBJETIVOS.....	18
3.1	OBJETIVO GENERAL.....	18
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
4.	MARCO DE REFERENCIA.....	19
4.1	MARCO DE ANTECEDENTES.....	19
4.2	MARCO TEÓRICO.....	20
4.2.1	Colorantes reactivos.....	20
4.2.4	Fotocatálisis Homogénea (FENTÓN Y FOTO-FENTÓN).....	25
4.2.5	Ensayos de Toxicidad.....	27
5.	METODOLOGÍA.....	29
6.	RESULTADOS.....	34
7.	DISCUSIONES.....	56
8.	CONCLUSIONES.....	64
9.	RECOMENDACIONES.....	65
10.	BIBLIOGRAFÍA.....	66

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla. 1 Datos obtenidos en el ensayo para la determinación de la concentración del TiO_2 heterogénea.....	34
Tabla. 2 Datos obtenidos para determinar la concentración del colorante Amarillo reactivo con una concentración de TiO_2 de 700 ppm.	35
Tabla. 3 Datos obtenidos durante el barrido espectral variando el pH.....	36
Tabla. 4 Curva de calibración del colorante amarillo reactivo.....	36
Tabla. 5 Datos obtenidos en el ensayo para la determinación del tiempo en el reactor Bach con radiación UV para la degradación heterogénea.	38
Tabla. 6 Datos obtenidos en el ensayo para la determinación del tiempo en el reactor Bach para la degradación homogénea.	39
Tabla. 7 Porcentaje de degradación para cada muestra en un período de 4 horas.	40
Tabla. 8 Porcentaje de degradación para cada muestra en un período de 4 horas.	42
Tabla. 9 Resumen de las mejores condiciones de degradación para la fotocatalisis heterogénea y homogénea.	45
Tabla. 10 Datos de la cinética de reacción por fotocatalisis heterogénea	46
Tabla. 11 Resumen de las regresiones lineales para las Gráficas 3, 4,5 y 6, con los respectivos coeficientes de correlación.	50
Tabla. 12 Datos de la cinética de reacción por fotocatalisis homogénea.....	50

Tabla. 13Resumen de las regresiones lineales para las Gráficas 7,8, 9 y 10 con los respectivos coeficientes de correlación.	54
Tabla. 14Resumen de los resultados de las pruebas químicas para la fotocatalisis homogénea del colorante Amarillo Novacron LS-4G a 25 ppm.	54
Tabla. 15Resumen de los resultados de las pruebas químicas para la fotocatalisis heterogénea del colorante Amarillo Novacron LS-4G a 25 ppm.	54
Tabla. 16Resumen de la prueba de toxicidad. Conteo de individuos vivos y muertos después de 24 horas.....	55
Tabla. 17Análisis de Varianza para % Degradación - Suma de Cuadrados Tipo III	57
Tabla. 18Pruebas de Rangos Múltiple para el % Degradación para los dos factores	58
Tabla. 19Análisis de Varianza para % Degradación - Suma de Cuadrados Tipo III	59
Tabla. 20Pruebas de Rangos Múltiple para el % Degradación para los dos factores	60

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Estructura química del colorante reactivo NovacronYellow LS-4G.....	21
Figura 2. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor bajo iluminación ...	24
Figura 3. <i>Artemia salina</i>	28
Figura 4 Interacción pH-H ₂ O ₂	41
Figura 5. Interacción FeSO ₄ - pH.....	43
Figura 6. Interacción FeSO ₄ -H ₂ O ₂	43
Figura 7. Interacción pH-H ₂ O ₂	43

LISTA DE GRÁFICAS

	Pág
Gráfica. 1 Curva de saturación para la obtención de la concentración del colorante reactivo en una suspensión de 700 ppm de TiO_2 para el estudio de la degradación.	35
Gráfica. 2 Curva de calibración del colorante amarillo reactivo.	37
Gráfica. 3 Relación entre la concentración Vs tiempo	47
Gráfica. 4 Relación entre el logaritmo natural de la concentración Vs tiempo	47
Gráfica. 5 Relación entre el inverso de la concentración Vs tiempo	48
Gráfica. 6 Relación entre el inverso de la concentración al cuadrado Vs tiempo ...	49
Gráfica. 7 Relación entre la concentración Vs tiempo	51
Gráfica. 8 Relación entre el logaritmo natural de la concentración Vs tiempo	51
Gráfica. 9 Relación entre el inverso de la concentración Vs tiempo	52
Gráfica. 10 Relación entre el inverso de la concentración al cuadrado Vs tiempo..	53

RESUMEN

La industria textil es uno de los sectores manufactureros de mayor importancia para el desarrollo de la economía nacional, siendo Risaralda una de las regiones con mayor producción en esta área. Actualmente en la industria textil el 60% de los colorantes que se utilizan son colorantes reactivos que por sus distintas propiedades y características (solubilidad y estabilidad química), han provocado un gran impacto al medio ambiente por la cantidad de agua que se contamina en estos procesos. Se evaluó la degradación del colorante Amarillo Novacron LS-4G a 25 ppm en un reactor tipo Bach de tres lámparas (UV) de luz negra de 15 W cada una, realizando una comparación entre la fotodegradación homogénea y heterogénea, estableciendo en cada una las mejores condiciones de degradación del colorante. Las degradaciones se llevaron a cabo en un reactor Bach, con una serie de combinaciones de pH, TiO_2 y H_2O_2 para el método heterogéneo y pH, FeSO_4 y H_2O_2 para la homogénea; la interpretación de los datos se realizó por medio de un análisis multifactorial ANOVA, con el fin de definir las mejores condiciones de degradación y posteriormente realizar el estudio de la cinética en el reactor tipo Bach. Finalmente se hicieron ensayos de DBO_5 , DQO y COT para determinar si en el proceso hubo mineralización, continuando con el ensayo de toxicidad o bioensayo con el fin de observar el comportamiento de las degradaciones realizadas con organismos acuáticos como fue *Artemia Salina*.

Comparando el comportamiento de la fotodegradación heterogénea (TiO_2) y homogénea (foto-Fentón), mediante un análisis multifactorial ANOVA se determinaron las mejores condiciones para este estudio, obteniendo un 99,82 % a 700 ppm TiO_2 , 300 ppm H_2O_2 y pH 4 para la fotodegradación heterogénea y para el proceso de fotodegradación homogénea se obtuvo un 91,16 % de degradación a 30 ppm Fe^{+2} , 200 ppm H_2O_2 y pH 3. El tiempo necesario para alcanzar la descomposición y decoloración en cada proceso fue de 200 y 85 min (fotocatálisis heterogénea y homogénea respectivamente). Por otro lado las pruebas químicas evidencian resultados distintos al final de cada proceso, dando a entender la posible existencia de compuestos y/o intermediarios distintos al del inicio para el caso de la fotocatalisis heterogénea. Finalmente se realizó la prueba biológica con *Artemia salina* la cual permitió definir que los desechos son inocuos para el medio acuático.

ABSTRACT

The textile industry is one of the most important manufacturing sectors for the development of the national economy, Risaralda is one of regions with the production in this industry. Actually in the textile industry 60% of the dyes used are reactive for their various properties and characteristics (solubility and chemical stability), generating a large impact on the environment by the amount of water that is contaminated in these processes. Yellow dye degradation Novacron LS-4G at 25 ppm was evaluated on a reactor type batch three lamps (UV) black light 15 W each, making a comparison enters the homogeneous and heterogeneous photodegradation. Establishing in each condition the best degradation of the reactive dye, the degradation were carried out in a reactor Bach, with a series of combinations of pH, TiO_2 y H_2O_2 for the heterogeneous method and pH, FeSO_4 y H_2O_2 for the homogeneous; the interpretation of the data was performed using the statistical experimental design method ANOVA, in order to define the best conditions of degradation and subsequently the study of the kinetics in the Bach type reactor. Finally assays were performed DBO_5 , DQO and COT were made to determine if the mineralization process was present, Continuing with the bioassay to observe the behavior of impairments made with aquatic organisms known as *Artemia Salina*.

Comparing the behavior of the heterogeneous photodegradation (TiO_2) and homogeneous (photo-Fenton), using a multifactorial ANOVA analysis the best conditions for this study were determined, obtaining a 99.82% TiO_2 700ppm, 300 ppm H_2O_2 and pH 4 for heterogeneous photodegradation and for the homogeneous photodegradation process the results were 91.16% degradation at 30 ppm Fe^{+2} , 200 ppm H_2O_2 , and pH 3. The time required to reach the decomposition and discoloration in each process was 180 and 80min (heterogeneous and homogeneous photocatalysis with TiO_2 photo-Fenton respectively). Furthermore chemical tests show different results at the end of each process implying the possible existence of compounds and brothers intermediaries at the start for the case of heterogeneous photocatalysis. Finally bioassay was performed with *Artemia salina* which helped to define the safety of waste to the aquatic environment.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se han utilizado ampliamente como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales industriales (químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc) para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos y de igual manera para mejorar la biodegradabilidad de estos efluentes líquidos [1, 2]. Entre estos procesos los de mayor perspectiva son los de la foto-oxidación, específicamente la fotocatalisis en sus dos variantes homogénea y heterogénea, por: que la cual se basan en el uso de radiación ultravioleta, visible o combinación de ambas, más un catalizador para dar lugar a la formación de radicales hidroxilo, que posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos [3].

De la gran cantidad de tintes y colorantes que se producen cada año en todo el mundo, del 10 al 15% se desechan en los efluentes provenientes de las operaciones de teñido. Casi el 50% del colorante que originalmente se encuentra en el baño de colorante nuevo, se desecha después de la coloración; la principal fuente de agua residual es el baño de tinte y de lavado, los cuales contienen subproductos (colorantes hidrolizados), algo de tinte y sustancias químicas auxiliares [4].

En Colombia, el uso de estos colorantes se han incrementado enormemente durante los últimos años representando un problema tanto para los ecosistemas acuáticos como para la depuración de las aguas, siendo necesario la utilización de técnicas que utilicen semiconductores como catalizadores, tales como TiO_2 , en procesos de oxidación química para la descomposición de contaminantes presentes en disoluciones acuosas, estos procesos en la actualidad están en pleno desarrollo. Son muchas las especies químicas capaces de ser degradadas por este procedimiento. Cuando suspensiones de TiO_2 son irradiadas con longitudes de onda en el rango del espectro visible y UV causan una excitación electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción del TiO_2 , esto produce la activación de la superficie del semiconductor que reacciona con el oxígeno, el agua e iones hidroxilo (OH^-) para producir radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). Además se producen otros radicales, como el superóxido (O_2^-) y el perhidroxilo ($\text{HO}_2\cdot$) con las moléculas de oxígeno. La elevada reactividad de dichos radicales provoca que estos reaccionen con las moléculas contaminantes presentes y se produzca su oxidación completa, siendo en el mejor de los casos el producto final de la oxidación CO_2 . De manera complementaria y para aumentar el número de $\text{OH}\cdot$ presentes en el medio se puede utilizar un sistema catalítico homogéneo adicionando sales de Fe (II) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (mezcla Fenton), que producen un número elevado de grupos $\text{OH}\cdot$ que aceleran la etapa de iniciación.

Este proyecto pretende realizar una comparación entre la fotocatalisis homogénea y heterogénea, estableciendo en cada una las mejores condiciones de degradación del colorante amarillo Novacron LS-4G útil en la industria textil dentro de los procesos de tinción. Las degradaciones se realizaron en un reactor tipo Bach, con una serie de combinaciones de pH, TiO_2 y H_2O_2 para el método heterogéneo y pH, FeSO_4 y H_2O_2 para la fotocatalisis homogénea, la interpretación de los datos se realizó por medio de un análisis multifactorial ANOVA, para definir las mejores condiciones de degradación para posteriormente realizar el estudio de la cinética química en el reactor tipo Bach. Finalmente se realizaron ensayos de DBO_5 , DQO y COT continuando con el ensayo de toxicidad o bioensayo para determinar la degradación y mineralización del contaminante.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los colorantes textiles son de baja degradabilidad en el ambiente, siendo los métodos de eliminación clásicos poco útiles por sus oxidaciones o reducciones parciales que pueden generar productos secundarios altamente tóxicos. Algunos colorantes no son perjudiciales para los organismos vivos en bajas concentraciones; sin embargo, la fuerte coloración que imparten los medios de descarga de las industrias textiles llegan a ser tóxicos y suprimen los procesos fotosintéticos en todo cuerpo de agua, por lo que su presencia debe ser controlada [5]. Los productos contaminantes que provienen de procesos en algunas tintorerías como el amarillo reactivo, generan impactos sobre recursos como el aire, suelo y agua, este proceso desecha grandes cantidades de agua contaminada sin ningún cuidado, incumpliendo las normas nacionales como la Ley 373 de 1997 (Uso eficiente y ahorro del agua), Decreto 901 de 1997 (Tasas retributivas), Decreto 1594 de 1984 (Uso del agua y vertimientos líquidos), Decreto 1713 de 2002, (Prestación del servicio de aseo y manejo integral de residuos sólidos) [6], y el Decreto 3930 del 2010 (Disposiciones, ordenamiento y vertimientos al recurso hídrico) [7]. Algunos métodos como la fotodegradación heterogénea (TiO_2) y homogénea (Foto Fenton) disminuyen considerablemente los contaminantes orgánicos en soluciones acuosas; esta investigación pretende encontrar una nueva forma de mejorar la calidad de las aguas, reduciendo los riesgos de contaminación en el ecosistema de allí que:

¿Es la fotodegradación heterogénea (TiO_2) y homogénea (Foto Fenton) métodos adecuados para tratar el colorante amarillo reactivo útil en la industria textil?

2. JUSTIFICACIÓN

La industria textil es uno de los sectores manufactureros de mayor importancia para el desarrollo de la economía nacional [8], representa el 10 % de la producción industrial, genera cerca de 200 mil empleos directos y 600 mil indirectos y en exportaciones aporta el 30 % en la producción nacional. Estas empresas y específicamente las pequeñas tintorerías ubicadas en Risaralda, pertenecen a la cadena del sector textil por sus procesos de coloración, las cuales laboran las 24 horas por 7 días a la semana en época de máxima producción, consumiendo grandes cantidades de agua, químicos y colorantes y generando efectos negativos al ambiente por el vertimiento directo al alcantarillado sin previo tratamiento adecuado de algunas empresas. Por esto es necesario buscar formas efectivas y útiles para solucionar el problema, en esta investigación se trabajara con el colorante amarillo reactivo ya que alrededor del 60 % de los colorantes que se utiliza actualmente en la industria textil son de este tipo, además por sus características de solubilidad y estabilidad, los métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción son de baja utilidad en la remoción de estos compuestos [9]. Uno de los procesos de tratamiento de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es método de gran interés por la facilidad de sus aplicaciones teniendo en cuenta su baja selectividad, empleándose para tratar mezclas complejas de contaminantes, utilizando la radiación solar como fuente primaria de energía [10], por esto muchos estudios utilizan O_3/UV , H_2O_2/UV , oxidación electrolítica y electroquímica con resultados eficientes. El tratamiento del rojo reactivo 84 y rojo recoltive con PAOs alcanza degradaciones del 70-88% [11, 12]; las técnicas electroquímicas y electrolíticas son eficaces para la decoloración del color, especialmente cuando el agua residual contiene colorantes reactivos [13]. El presente trabajo pretende generar un método alternativo a la industria textil para deposición de aguas que contienen alta carga contaminante, ayudando al sector textil de la región que aporta un alto porcentaje en la economía y fuentes de empleo.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la degradación del colorante amarillo reactivo, útil en la industria textil por fotocátalisis Heterogénea (TiO_2) y Homogénea (Foto-Fentón).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer las mejores condiciones de pH, concentración del catalizador y H_2O_2 para la degradación del colorante amarillo reactivo por fotocátalisis heterogénea (TiO_2) y homogénea (Foto-Fentón).
- Determinar porcentaje de mineralización en la fotocátalisis heterogénea y homogénea del colorante amarillo reactivo, mediante la medición de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO_5), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Carbono Orgánico Total (COT).
- Comparar la efectividad de la fotocátalisis heterogénea (TiO_2) y homogénea (Foto-Fentón) en la degradación del colorante amarillo reactivo.
- Determinar la toxicidad de la fotodegradación heterogénea (TiO_2) y homogénea (Foto-Fentón) del colorante amarillo reactivo, realizando pruebas sobre organismos acuáticos (*Artemia salina*).

4. MARCO DE REFERENCIA

4.1 MARCO DE ANTECEDENTES

En la última década, la importancia tanto tecnológica como económica de la fotocatalisis ha crecido considerablemente. Los incrementos en los rendimientos han sido fuertemente correlacionados a los avances en la nanotecnología; por ejemplo, utilizar fotocatalizadores nanoparticulados ha mejorado considerablemente la eficiencia catalítica de estos materiales. Una gran variedad de aplicaciones que van desde superficies autolimpiables, anti-microbianas y antiempañantes, pasando por purificación de aire y agua, hasta producción de hidrógeno inducida por luz solar, han sido desarrolladas y muchas de estas aplicaciones ya cuentan con la vía a productos comerciales. Sin embargo, una amplia investigación continúa para optimizar esta tecnología y para ampliar el espectro de aplicaciones potenciales. Entre los diversos semiconductores de óxido y no-óxido, el rendimiento fotocatalítico del dióxido de titanio (TiO_2 o titanio) es el más intensamente estudiado; debido a su inactividad biológica y química, a su gran poder oxidante, a la buena rentabilidad que ofrece, a su estabilidad a largo plazo contra la corrosión por efectos químicos y de luz y especialmente por su banda de energía, los cuales coinciden con los potenciales redox del agua [14].

La primera publicación de degradación fotocatalítica de contaminantes en fases acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976 [15]. Desde entonces, la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para la purificación de aguas permite identificar cuatro etapas. En una primera etapa con escasas publicaciones, aproximadamente entre 1976 y 1985, sólo pocos científicos trabajaban en el tema; no se vislumbró una aplicación concreta. La segunda etapa, a mediados de la década de los 80 y hasta los primeros años de la década de los 90, creció la preocupación e inquietud de la comunidad científica sobre temas medioambientales; en ella se plantea la posibilidad de aplicar este proceso al tratamiento de contaminantes en agua. El éxito de las primeras experiencias da lugar a una masiva incorporación de grupos de investigación al estudio del tema. En esta situación, a finales de los 80 llegó a considerarse al proceso fotocatalítico como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos.

La tercera etapa, entre mediados y finales de la década de los 90, es una especie de antítesis de la etapa anterior. Se registró un alza de publicaciones de resultados contradictorios, y los estudios de investigación básica y de sus aplicaciones generaron un debate sobre las posibilidades reales de aplicación del proceso. Se enfatizaron los inconvenientes provenientes de las limitaciones para producir grandes cantidades de radicales hidroxilo y de la lentitud del proceso de degradación global. La Cuarta etapa es la que se aplica actualmente y se

caracteriza por una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología asociada, enfocada en aquellas aplicaciones iniciales más prometedoras. Ya no se cree que el proceso de fotocátalisis pueda ser algo universal, pero en cambio se han identificado aplicaciones específicas y concretas donde la tecnología desarrollada de forma adecuada, puede resultar viable y competitiva [15, 16].

Históricamente, el proceso Fentón fue descrito por primera vez por Henry Fentón en 1894 a través de un estudio en el cual este investigador demostró que el peróxido de hidrógeno podía ser activado por sales de Fe^{+2} para oxidar ácido tartárico [17]. A continuación, Haber y Weiss propusieron en 1934 que el $\bullet OH$ era el oxidante activo generado mediante la reacción de Fentón y más tarde Barb y Cols, revisaron el mecanismo original propuesto por Haber y Weiss para dar lugar a lo que actualmente se conoce como la reacción en cadena “clásica” o “vía radicales libres” de Fentón, en la que se considera como etapa clave del proceso la producción de radicales $\bullet OH$. La aplicación de la reacción de Fentón como proceso oxidante para la destrucción sustancias orgánicas tóxicas comenzó a desarrollarse a mediados de los años 60 [18].

El reactivo Fentón se ha empleado de forma eficiente en la eliminación de fármacos de forma individual, o de forma combinada con otros procesos de tratamiento para la degradación de efluentes contaminados o aguas residuales [19].

En 1999 se realizó la degradación de los colorantes reactivos comerciales por procesos de oxidación avanzada como la heterogénea y homogénea, encontrando que los sistemas de oxidación avanzadas podían retirar el color completamente en tiempos de tratamiento viables y en concentraciones que se pueden encontrar fácilmente en efluentes de empresas de teñido y finalmente dando como resultado una mejor degradación por el método homogéneo con respecto al heterogéneo [20].

4.2 MARCO TEÓRICO

4.2.1 Colorantes reactivos

Los colorantes reactivos son sustancias de estructura molecular no saturada, soluble en agua en medio ácido, neutro o básico; son electrónicamente inestables y por ende absorben energía a determinada longitud de onda, si fueran estables absorberían todas o rechazarían todas [21].

Los colorantes reactivos se utilizan principalmente en la tintura de fibras celulósicas, proteicas y poliamida; son los únicos colorantes que contienen un

grupo específico capaz de formar enlace covalente con el sustrato textil. Para las fibras celulósicas estos colorantes presentan en su molécula un grupo reactivo que reacciona con los grupos hidroxilo, o más exactamente grupos hidroxilo ionizados, de la celulosa dando enlace covalente. La energía requerida para romper este enlace es similar a la que se necesita para degradar el sustrato, de ahí su elevada solidez a los tratamientos en húmedo [22].

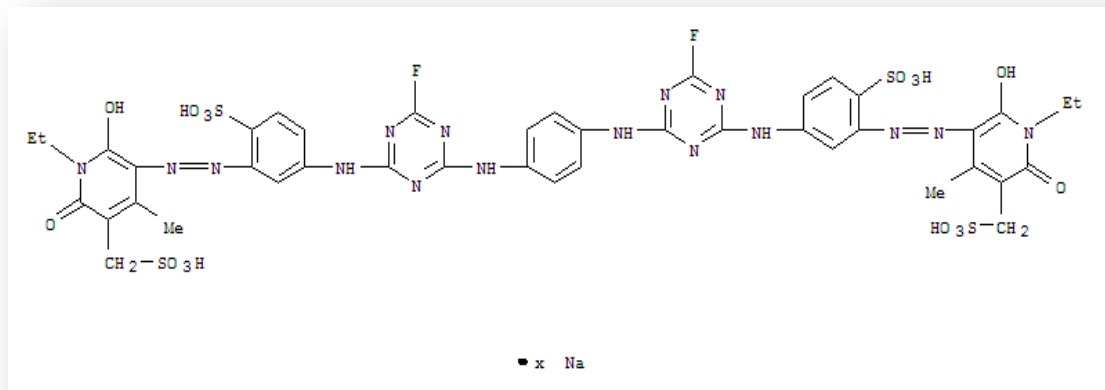


Figura 1. Estructura química del colorante reactivo NovacronYellow LS-4G.

La tintorería desde el punto de vista científico estudia a los cuerpos coloreados a través de moléculas activas llamadas cromóforos [21], grupos *puentes* y grupos reactivos o auxócromos.

Los grupos cromóforos son los encargados de impartir el color a la molécula, representan el colorante de partida, normalmente ácido, utilizado para obtener el colorante reactivo final, confiriendo las características del colorante, como la solubilidad y carga eléctrica (presencia de grupos sulfónicos; $-SO_3Na$) y color (cromóforo de tipo azo, antraquinona o ftalocianina)

Los grupos puentes son los que están directamente enlazados con el colorante y el grupo reactivo. Habitualmente son de tipo amino ($-NH-$), amido ($-CO-NH-$), sulfona ($-SO_2-$) y sulfonamida ($-SO_2-NH-$) [22].

Los grupos auxócromos son los compuestos responsables de la fijación al sustrato a teñir, son capaces de fijar la molécula del colorante y en algunos casos intensificar la labor de los cromóforos. Estos grupos son donantes de electrones, así mismo son responsables de la formación de sales débiles y fácilmente solubles para su reacción con el material textil, convirtiendo la sustancia coloreada en un colorante. Los grupos cloro, bromo e yodo también actúan como auxócromo transmitiendo la solidez a los colorantes [21].

Debido a la gran variedad de los grupos reactivos, estos se pueden agrupar según su reactividad y su estructura química, responsable del tipo de reacción con las fibras.

Según la reactividad; los colorantes se clasifican en tres subgrupos, de alta, media y baja reactividad. Los parámetros que influyen en la reactividad de los grupos reactivos son el pH y la temperatura y debido a su reactividad, los colorantes reactivos se emplean en procesos de tintura en frío, tibio o caliente, es decir:

- Colorantes de tintura en frío, con temperaturas de tintura de 40°C (alta reactividad)
- Colorantes de tintura en tibio, con temperaturas de tintura de 60°C (media reactividad)
- Colorantes de tintura en caliente, con temperaturas de tintura de 80°C (baja reactividad)

Según su estructura química, los grupos reactivos se pueden clasificar en:

- Grupos reactivos aromáticos, N-heterociclos con halógenos activados, dan esteres de celulosa con las fibras celulósicas.
- Grupos reactivos alifáticos, semiésteres o halogenuros activados por grupos vecinos dan éteres de celulosa con las fibras celulósicas.

Según la estructura química del grupo reactivo, se pueden dar dos mecanismos de reacción:

- Sustitución nucleófila, en el caso de los grupos reactivos aromáticos
- Eliminación y adición nucleófila, en el caso de los grupos reactivos alifáticos

En ambos casos, es necesario indicar que durante el proceso de tintura, entran en competencia dos reacciones:

1. Alcohólisis: colorante + fibra \longrightarrow colorante fijado en la fibra.
2. Hidrólisis: colorante + agua \longrightarrow colorante hidrolizado, que debe ser eliminado después de la tintura mediante lavado (reacción no deseada).

La reacción entre fibra celulósica y colorante requiere pH alcalino, en estas condiciones aumenta la reacción de hidrólisis, dando colorante hidrolizado que no

reacciona ya con la fibra. La eficiencia (rendimiento) del proceso de tintura se incrementa favoreciendo la reacción con la fibra y disminuyendo la cantidad de colorante hidrolizado [22].

4.2.2 Procesos Avanzados de Oxidación

En países Industrializados se está recurriendo de forma creciente al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), poco aplicados en países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAO's puede aplicarse a la remediación y desintoxicación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala [3].

Las TAO's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, las TAO's se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias eficaces, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), que puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [23].

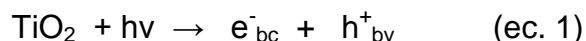
Algunas de las ventajas de la Tecnología Avanzada de Oxidación son:

- Cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado) y lo transforman químicamente.
- Se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante.
- No requieren procesos de tratamiento y/o disposición de los sedimentos, esto aplica en degradaciones homogéneas.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento principalmente el biológico.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos como la desinfección.

4.2.3 Fotocatálisis Heterogénea

Esta tecnología consiste en generar radicales hidroxilos que lleven a cabo la oxidación de compuestos orgánicos y/o electrones para la reducción de metales sobre la superficie del semiconductor (TiO_2), por lo tanto, un sistema fotocatalítico solar consiste de partículas de semiconductor suspendidas en un solvente, normalmente agua, que cuando son iluminadas por la radiación solar se fotoactivan provocando una serie de reacciones primarias de reducción y oxidación. La fotocatalisis heterogénea se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (semiconductor); en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas: directa, donde el catalizador absorbe los fotones usados en el proceso o por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie de él, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor. Cuando se irradia con luz el dióxido de titanio, los electrones (e^-) son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción generando un hueco (h^+) en ella (ecuación 1).



La Figura 2 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética, en estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa, liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación), esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O_2 y materia orgánica) [24].

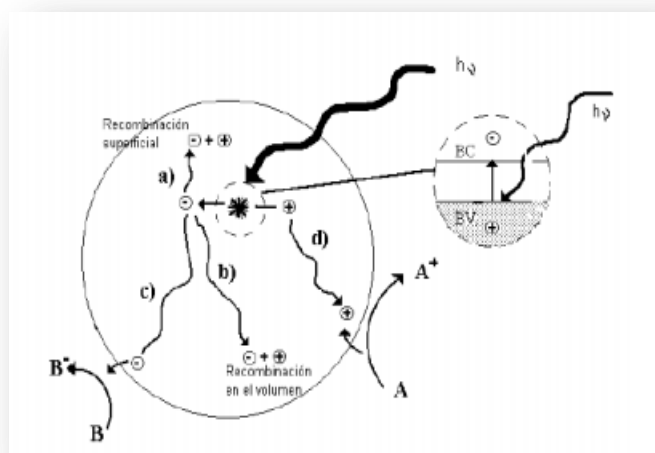


Figura 2. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor bajo iluminación [14]

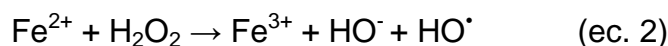
Los semiconductores utilizados en la fotocatalisis heterogénea son de gran variedad, debido a sus propiedades idóneas en reacciones fotosensibilizadoras, por su fácil adquisición, son relativamente baratos, y fácilmente sintetizados. Algunos de estos semiconductores más utilizados son el Titanato de bario

(BaTiO₃), Óxido de cinc (ZnO), Oxido de Cadmio (CdO), el Dióxido de Titanio (TiO₂), entre otros. Este último es un compuesto de gran interés tecnológico, presenta cuatro fases cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica), brookita (estructura ortorrómbica) y una de alta presión del tipo α-PbO₂. Como lo requiere la regla electrostática de valencia, cada átomo de O es compartido por tres (3) octaedros. Para el rutilo y el TiO₂ de alta presión, cada octaedro tiene dos (2) lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres (3) y en la anatasa cuatro (4) los lados compartidos por octaedros [25].

El dióxido de titanio, especialmente en fase anatasa, es ampliamente utilizado como fotocatalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad principalmente. Un gran número de trabajos han reportado que el TiO₂ es un buen fotocatalizador debido a que posee un adecuado valor de banda prohibida (~3eV); Además, es utilizado como pigmento blanco, por sus propiedades de dispersión, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica [9].

4.2.4 Fotocatálisis Homogénea (FENTÓN Y FOTO-FENTÓN)

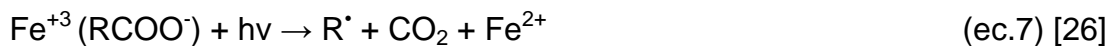
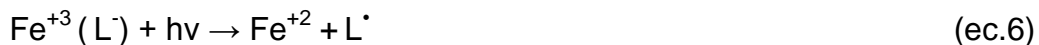
La reacción de Fentón se puede definir como la generación catalítica de radicales hidroxilos, especie oxidante primaria, formada a partir de la reacción en cadena entre el ion ferroso y el peróxido de hidrógeno, de acuerdo a la ecuación 2.



Entre los tratamientos avanzados de oxidación se encuentra la fotocatalisis homogénea foto-Fentón, la cual utiliza peróxido de hidrógeno, sales ferrosas e irradiación UV/VIS para generar radicales HO•. El radical hidroxilo tiene alto potencial redox, cercano a 2.80 V a 25°C, inferior sólo al flúor. En este proceso, la tasa de degradación se incrementa significativamente, en comparación con el proceso Fentón tradicional, el cual además genera lodos residuales (castillo)

Durante el proceso de fotocatalisis homogénea foto-Fentón los complejos de Fe⁺³ sufren transferencia de carga ligando-metal, dando lugar a su disociación en Fe⁺² y HO•. El hierro reducido puede entonces reaccionar de nuevo con el peróxido de hidrogeno. Todo esto se resume en las reacciones donde L es un ligando orgánico.





La irradiación de Fe(III) con H₂O₂ da lugar a la formación de intermedios de hierro con alto estado de oxidación, responsables del ataque directo a la materia orgánica. La absorción de luz visible del complejo formado entre Fe(III) y el peróxido parece ser la causa de la formación de tales oxidantes. Aparece, por tanto, una vía alternativa de oxidación de contaminantes al margen del radical hidroxilo. Se ha demostrado que ciertos compuestos orgánicos generan intermedios capaces de formar complejos fotosensibles con Fe(III) y de regenerar así el Fe(II) (ecuación 6). Este proceso ha sido probado con éxito en los complejos formados entre Fe(III) y ácidos carboxílicos (ecuación 7), especies que aparecen en grandes cantidades como intermedios de degradación en las reacciones de Fenton. Se ha demostrado también que la adición de estos compuestos orgánicos, ligandos (L), junto con el reactivo de Fenton incrementa el rendimiento de las reacciones de oxidación [26].

Los radicales hidroxilo reaccionan de forma conocida con los compuestos orgánicos, principalmente mediante abstracción de hidrogeno de los enlaces C-H, N-H u O-H, adición a enlaces C=C, adición electrofílica, por transferencia de electrones, o adición a anillos aromáticos. La abstracción de hidrogeno es el mecanismo de degradación más a menudo observado demostrando la generación de radicales orgánicos (R[•]), los cuales pueden seguir oxidándose en presencia de peróxido de hidrogeno u oxigeno molecular. Como resultado se generan radicales hidroxilo o radicales respectivamente. Esta serie de reacciones conducen a la mineralización de los compuestos orgánicos.

La necesidad de un control estricto de pH es uno de los mayores inconvenientes del proceso foto catalítico, en la mayoría de los casos se ha observado que el pH óptimo es 3 debido a que puede ocurrir una disminución en la eficiencia del proceso si el pH es mayor a este, los complejos de Fe⁺³ que se suelen formar en solución acida son Fe(OH)⁺² y Fe₂(OH)₂⁺⁴, que absorben luz UV y visible; estos compuestos sufren una fotoreducción para dar lugar a radicales hidroxilo y Fe⁺². La especie más importante es el complejo Fe(OH)⁺² debido a la combinación entre su alto coeficiente de absorción y su alta concentración relativa con respecto a otras especies de Fe⁺³. La formación del complejo [Fe(H₂O)]⁺² en un pH inferior a 2.5, hace que esta especie reaccione lentamente con el peróxido de hidrogeno, produciendo una menor cantidad de radicales hidroxilo, hecho que se refleja en la disminución de eficiencia del proceso. De La relación entre el agente oxidante y el catalizador es otro factor importante en el proceso de la reacción, la dosis del H₂O₂ influye sobre la eficacia del proceso mientras que la concentración de hierro afecta a la cinética. Tanto la eficacia como la velocidad de reacción tienden a aumentar con la concentración de reactivos. Sin embargo, un exceso de hierro da lugar a una disminución de la eficacia debido a la activación de reacciones

secundarias no deseadas, como es el caso de la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que puede precipitar, por lo que se ha de tener en cuenta la K_{ps} de esta especie para evitar este problema. Por otro lado un exceso de peróxido daría lugar a la degradación del mismo por los radicales hidroxilos la cual es una reacción no deseada (ec. 11) [26].



Entre las ventajas del método se encuentran que el Fe^{2+} es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos aumenta notablemente mediante la irradiación con luz UV-visible, donde la fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{3+} (ecuación 3) es una fuente adicional de HO^\cdot y la regeneración de Fe^{2+}



El Fe^{2+} fotogenerado de esta manera genera HO^\cdot adicionales de acuerdo a la ecuación (2) y continúa el ciclo; el proceso foto-Fenton permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible [27].

4.2.5 Ensayos de Toxicidad

Los ensayos de toxicidad o bioensayos son herramientas adecuadas para determinar el efecto de agentes físicos y químicos sobre organismos de prueba bajo condiciones experimentales específicas y controladas [28]. Estos bioensayos se basan en la medición de la respuesta de los organismos expuestos a contaminantes en relación con un control, estos organismos son utilizados para establecer los niveles de toxicidad de los contaminantes y complejas matrices acuosas (aguas residuales, plaguicidas, colorantes y aguas superficiales) [1].

Los efectos tóxicos a evaluar pueden ser la mortalidad, inmovilidad, inhibición del crecimiento de la población, alteración del comportamiento, entre otros [29], los bioensayos son de gran utilidad para evaluar la peligrosidad de las PAOs, debido a que esta puede dar lugar a la formación de intermediarios más tóxicos que los compuestos iniciales por la incompleta eliminación y oxidación de los contaminantes iniciales. Estos bioensayos se pueden agrupar en microorganismos, plantas y algas, invertebrados y peces.

Los microorganismos invertebrados son ampliamente utilizados en la evaluación de los efectos tóxicos de contaminantes en matrices acuosa, la *Artemia salina* es uno de estos, utilizada en una amplia gama de ensayos toxicológicos y de investigación [1].

La *Artemia Salinae* es un artrópodo primitivo acuático de la familia *Artemiidae* endémica del Mediterráneo, presente en todos los continentes, esta especie ecológica sólo vive en lagos y estanques con alta salinidad, que varía entre 60-300 ppm. Puede sobrevivir en aguas que presentan deficiencia de oxígeno, en la etapa de nauplia (huevos eclosionados en un período de 24 a 36 horas) la concentración de oxígeno puede ser menos de 0,3 mg/ L y para los adultos una concentración mínima de 0,5 mg/ L.



Figura 3. *Artemia salina*.

Los bioensayos con *Artemia* tienen una serie de ventajas entre las cuales sobresalen las siguientes:

1. Disponibilidad comercial de los huevos sin eclosionar.
2. Fácil disposición en el laboratorio por un tiempo indefinido en forma quistes.
3. El ensayo es rápido, simple, y de bajo costo
4. Se requiere un volumen pequeño de muestra y se puede realizar con alto flujo de muestras (micro placas).
5. Cumple con la ética animal en las directrices de muchos países [1].

5. METODOLOGÍA

5.1 TOMA DE MUESTRA

El colorante amarillo reactivo reconocido con el nombre industrial de Novacron Yellow LS-4G proporcionado por la industria textil Coats Cadena Andina S.A ubicada en la ciudad de Pereira Risaralda.

5.1.1 Medición de las variables fisicoquímicas.

Para realizar la degradación heterogénea y homogénea fue necesario controlar las variables pH, concentración del colorante, de los catalizadores y del H_2O_2 , contiguo al tiempo de ensayo en el reactor Bach.

En la fotodegradación heterogénea se varió el pH en 4, 8 y 11, la concentración de H_2O_2 en 900, 600, 300 ppm y del TiO_2 en 400 y 700 ppm.

En la fotodegradación homogénea se varió pH 3.0, 4.0 y 6.0, la concentración de H_2O_2 en 200, 300 y 500 ppm y del $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ 30, 40 y 50 ppm. Todo esto con el fin de determinar la mejor efectividad en las degradaciones.

5.2 SATURACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO

Al realizar este ensayo se determina la concentración del colorante en que el TiO_2 se satura.

- La concentración del TiO_2 para la saturación se estableció de la siguiente manera: se variaron las concentraciones del TiO_2 en 400 y 700 ppm con 100, 50 y 25 ppm del colorante con agitación constante, sin radiación UV durante 4 horas, tomando muestras cada media hora y filtrándolas con un filtro Fisherbrand de poro 0,22 μm y midiendo la absorbancia a 418 nm, realizando los ensayos por triplicado.
- De una solución madre de 35 ppm del colorante amarillo reactivo se prepararon 6 patrones de 32,30,28,25, 20,15 ppm, tomando de cada uno 200 mL para realizar la suspensión con 700 ppm del TiO_2 durante 90 minutos, con agitación constante, sin luz UV, tomando muestras y midiendo la absorbancia al inicio y al final de cada proceso. Con los resultados obtenidos se construyó la curva de saturación donde se determina la concentración del colorante que se utiliza en el proceso de degradación ppm.

5.3 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DEL COLORANTE AMARILLO REACTIVO.

En un matraz aforado de 1L se preparó la solución madre de 25 ppm del colorante, realizando la dilución de aproximadamente de 25 mg del colorante reactivo con agua destilada hasta aforar.

5.4 MÁXIMO DE ABSORCIÓN.

Se realizó el barrido espectral de 350 a 600 nm cubriendo parte del rango ultravioleta y el visible en un espectrofotómetro UV (Evolution 60 ThermoScientific), de una solución de 25 ppm del colorante amarillo reactivo donde se tomaron pequeñas alícuotas a las que se les varió el pH en 3, 4, 6, 8, 11 (ajustando con H₂SO₄ 2% y NaOH 6 %) determinando el máximo de absorbancia de cada una para obtener una longitud de onda que será utilizada durante las fotodegradaciones.

5.5 CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN.

Se preparó una solución madre de 50ppm del colorante amarillo reactivo con patrones de 25, 20, 15, 10, 5 ppm, midiendo la absorbancia de cada uno para construir la curva de calibración según la ley de Lamber Beer útil para determinar la concentración y así obtener los porcentajes de degradación de la fotocátalisis heterogénea y homogénea.

5.6 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE OPERACIÓN EN EL REACTOR BACH.

Se deben seleccionar dos tiempos de operación para la fotodegradación heterogénea y homogénea:

- Fotodegradación Heterogénea: El ensayo se realizó en un período de 4 horas con 200 mL de una disolución del colorante (25 ppm) en una suspensión de TiO₂ (700 ppm), con agitación constante, sin radiación UV durante 30 minuto [30] (tiempo cero), pasado este tiempo se procedió a realizar el ensayo con radiación UV, tomando muestras cada hora debido a que en este período de tiempo el cambio en las absorbancias es notable y finalmente se determina el momento en que la concentración del contaminante es constante en el tiempo.

- Fotodegradación Homogénea: Se realizaron 3 soluciones de 200 mL a pH 3, 4, 6, con 30 ppm de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 200 ppm H_2O_2 y 25 ppm del colorante durante 4 horas con radiación UV, tomando muestras y midiendo las absorbancias cada hora hasta que esta concentración sea constante en el tiempo para determinar el momento en que la reacción finaliza.

5.7 DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES ÓPTIMAS DE DEGRADACIÓN DE LOS PROCESOS.

- Fotodegradación Heterogénea: Se varió el pH en 4, 8, 11, la concentración del H_2O_2 en 300, 600, 900 ppm, la concentración del colorante fue de 25 ppm y el TiO_2 de 700ppm, dejando los ensayos por 4 horas teniendo en cuenta el tiempo cero que es de 30 minutos sin radiación UV con agitación constante, tomando muestras desde el tiempo cero y cada hora hasta finalizar el periodo de tiempo, midiendo la absorbancia para calcular el porcentaje de degradación realizando este proceso en un reactor Bach con tres lámparas de luz negra de 15 W cada una estos ensayos fueron realizados por triplicado.
- Fotodegradación Homogénea: Se varió el pH en 3, 4, 6, la concentración de H_2O_2 en 200, 300, 500 ppm, el $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 30, 40, 50 ppm y 25 ppm del colorante; adicionando 60 minutos después de iniciar el proceso la cantidad de H_2O_2 igual a la inicial debido a que se realizó un monitoreo inicial con un indicador de H_2O_2 para saber en que momento era consumido este reactivo; este ensayo tiene una duración de 90 minutos. Se toman muestras al inicio y al final de los ensayos, para medir la absorbancia de cada una, estos ensayos fueron realizados por triplicado.

5.8 DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN EN EL REACTOR BACH.

Para realizar la cinética de los dos métodos catalíticos es necesario definir cuáles serán las mejores degradaciones obtenidas durante los procesos descritos en el numeral 5.7 y utilizando el método estadístico del programa Statgraphics; a estas condiciones de pH, concentración de H_2O_2 , y concentración de los catalizadores (TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) se debe determinar la cinética de reacción.

- Fotodegradación Heterogénea: Durante un período de 200 minutos se realizó la degradación a las mejores condiciones del proceso donde el pH es 4, la concentración del TiO_2 es 700 ppm y 300 ppm de H_2O_2 con agitación y luz UV constante en el reactor Bach, tomando alícuotas y midiendo la absorbancia desde el tiempo cero (30 minutos sin luz UV) cada 10 minutos hasta concluir la degradación. Se decide suspender el ensayo a los 200 minutos debido a que en este tiempo el valor de la absorbancia es constante e inferior en comparación a los datos de las condiciones encontradas inicialmente.
- Fotodegradación Homogénea: Se realizó la fotodegradación a las mejores condiciones donde el pH es 3, la concentración de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 30 ppm y 200 ppm de H_2O_2 en un período de 80 minutos con agitación y luz UV constante tomando muestras cada 10 minutos desde el tiempo cero que es el inicio de la reacción hasta finalizar la degradación midiendo la absorbancia para determinar el porcentaje de degradación. Se decide suspender el ensayo a los 80 minutos debido a que en este tiempo el valor de la absorbancia es constante e inferior en comparación a los datos de las condiciones encontradas inicialmente.

5.9 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO), DEMANDA BIOLÓGICA DE OXÍGENO (DBO_5) y CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT).

El análisis se le realiza a tres muestras, las cuales serán: la solución del colorante a 25 ppm, el Colorante sometido a la degradación Homogénea y el colorante sometido a la degradación Heterogénea, las tres mediciones químicas a cada una de las muestras.

El estudio de DQO, DBO_5 y COT se realizan en el laboratorio de extensión de Aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.

5.10 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se determinó las condiciones óptimas del proceso en un análisis ANOVA por medio del programa Statgraphics, para luego llevarlas al estudio cinético.

5.11 ANÁLISIS DE TOXICIDAD CON ORGANISMOS ACUÁTICOS

Con el fin de verificar la eficacia de la degradación heterogénea y homogénea en organismos acuáticos en las condiciones encontradas en el numeral 5.7 empleando Artemia Salina se realizó el ensayo biológico del siguiente modo:

- Para preparar la solución salina fue necesario adquirir agua comercial embasada de 600 mL, teniendo en cuenta la relación para la preparación del agua salina que es del 35 % (según estudios realizados es la concentración más utilizada para este tipo de ensayos [31] 35g de sal marina en 1 L de agua y con esta información se realizaron los respectivos cálculos para preparar la solución salina con este volumen.
- Se incubaron 35 mg de Artemia Salina en 60 mL de agua salina previamente preparada y oxigenada (10 minutos antes de utilizarla se oxigena con ayuda de una bomba de aire para acuarios) durante 48 horas, con luz blanca constante y 25 ± 2 °C de temperatura, este proceso se realizó por triplicado.
- Se extraen los Nauplios (lavas eclosionadas de la Artemia Salina) con ayuda de una pipeta Pasteur y una lupa.
- El ensayo se desarrolló tomando 130 Nauplios de cada incubadora que se dividen adicionando de a 10 larvas en 12 cajas de Petri pequeñas y las 10 restante se utilizan para el control positivo que consiste en adicionar 5 mL de $K_2Cr_2O_7$ 1N para confirmar la mortalidad de los Nauplios, las demás contienen un volumen de 5 mL del medio para el análisis y se rotulan como: Blanco (5 mL de solución salina), Fotodegradación Homogénea (1 mL de solución salina y 4 mL de esta degradación), Fotodegradación Heterogénea(1mL de solución salina y 4 mL de esta degradación) y Solución del Colorante (1mL de solución salina y 4 mL del colorante). En un periodo de 24 horas se efectuó este estudio; durante tres primeras horas, cada media hora se contabilizaron las larvas vivas y muertas en los diferentes medios, al finalizar el tiempo se realizó el conteo de nuevo en cada una de las cajas el procedimiento anterior se realizó por triplicado.

6. RESULTADOS

6.1 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE AMARILLO NOVACRON POR MEDIO DE LA SATURACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO

Siguiendo con el procedimiento descrito en el numeral 5.2 de la metodología se obtiene los siguientes resultados:

Al variar las concentraciones del TiO_2 en 400 y 700 ppm a diferentes concentraciones de colorante, se observó que para el caso de la suspensión de TiO_2 a 400 ppm las absorbancias se encontraban entre 0,810 - 1,980 y para el TiO_2 a 700 ppm y 25 ppm del colorante la absorbancia se mantuvo en un promedio de 0,480. Con lo anterior se dedujo que la concentración apropiada de TiO_2 para el desarrollo de esta evaluación es de 700 ppm y con este dato se determinó la concentración del colorante siguiendo la segunda parte de la metodología citada anteriormente, en la siguiente tabla se encuentran los resultados.

Tabla. 1 Datos obtenidos en el ensayo para la determinación de la concentración del TiO_2 .

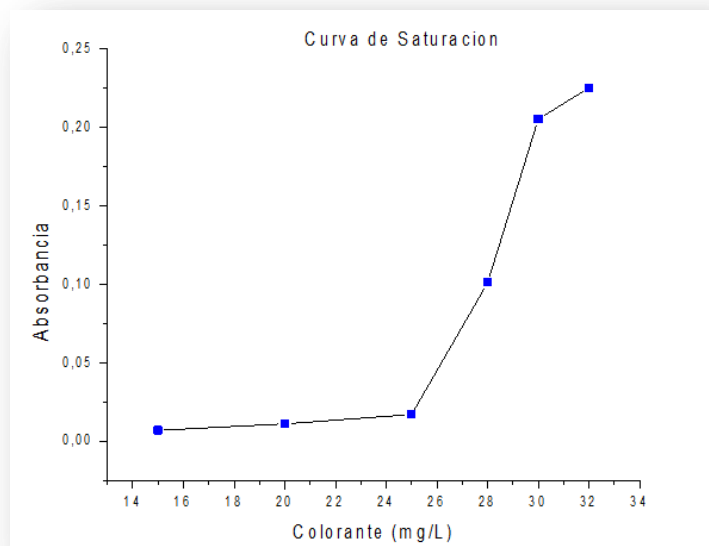
Tiempo (minutos)	Absorbancia
0	0,511
30	0,477
60	0,482
90	0,481
120	0,480
150	0,479
180	0,478
210	0,477
240	0,477

Tabla. 2 Datos obtenidos para determinar la concentración del colorante Amarillo reactivo con una concentración de TiO₂ de 700 ppm.

Concentración del Colorante (mg/L)	Absorbancia
32	0,225
30	0,205
28	0,101
25	0,017
20	0,011
15	0,007

La concentración de colorante escogida para el estudio fue de 25 ppm debido a que este valor se encuentra en un punto donde el catalizador no está saturado, como se observa en la siguiente gráfica.

Gráfica. 1 Curva de saturación para la obtención de la concentración del colorante reactivo en una suspensión de 700 ppm de TiO₂ para el estudio de la degradación.



6.2 BARRIDO ESPECTRAL PARA LA OBTENCIÓN DEL MÁXIMO DE ABSORBANCIA.

Como se describe en el numeral 5.4 de la metodología se determinó el máximo de absorbancia del colorante a diferente pH, debido a que la coloración de la solución varía con respecto al pH que tenga y por esta razón los máximos de absorción también, no obstante se debe tener en cuenta la variación del pH ya que para realizar las foto-degradaciones es necesario estudiar el comportamiento de la degradación con diferente pH.

Tabla. 3 Datos obtenidos durante el barrido espectral variando el pH.

pH	Máximo de Absorbancia	Longitud de Onda
3	2,142	424,5
4	2,182	420,5
6	2,199	418,5
8	2,191	418,5
11	2,096	417,5

La longitud de onda escogida es de 418,5 nm valor que se asumió debido a que el equipo utilizado cuenta con una precisión de ± 5 nm y por esta razón se tomó el valor que se encuentra repetido e intermedio.

6.3 CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

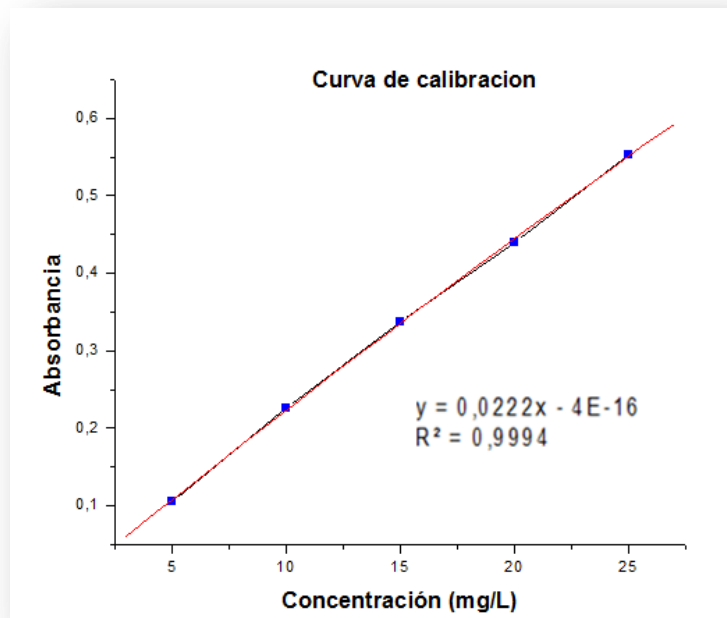
Con el fin de determinar la concentración real de la suspensión al cambiar la absorbancia al transcurrir el tiempo en el proceso de fotodegradación, se realiza una curva de calibración como se encuentra descrito en numeral 5.5 de la metodología al pH de la solución coloreada que es 6,22. En la siguiente tabla se encuentran reportados los resultados obtenidos:

Tabla. 4 Curva de calibración del colorante amarillo reactivo.

Patrón	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Longitud de onda (nm)
1	5	0,106	418
2	10	0,226	
3	15	0,337	
4	20	0,440	
5	25	0,553	

Los anteriores datos se representan en la siguiente gráfica para obtener la ecuación de la recta y así definir la ecuación que se utilizara en el momento de determinar el porcentaje de degradación.

Gráfica. 2 Curva de calibración del colorante amarillo reactivo.



La Gráfica 2 presenta un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación, R^2 , de 0,999 y obedece a la ecuación:

$$A = 0,022C + 0 \quad (\text{ec. 13})$$

Dónde:

A: Absorbancia

C: Concentración del colorante amarillo reactivo.

De la ecuación se despeja la concentración

$$C = \frac{A}{0,022} \quad (\text{ec. 14})$$

La absorbancia se obtiene de las lecturas en el espectrofotómetro a 418 ± 5 nm durante los procesos de fotodegradación heterogénea y homogénea. Con este dato calculado se determina el porcentaje de degradación según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Degradación} = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (\text{ec.15})$$

Dónde:

C_i : Concentración inicial (solución del colorante a 25 ppm)

C_f : Concentración final (según la ecuación 14)

6.4 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE OPERACIÓN EN EL REACTOR BACH.

Tanto la fotocatalisis heterogénea como homogénea necesariamente requieren de radiación UV para la activación del catalizador, por esta razón se realizan una serie de ensayos en el reactor tipo Bach tanto para la fotocatalisis heterogénea como homogénea con el fin de determinar los tiempos en que deben ser sometidas las suspensiones y las solución para obtener las mejores degradaciones. El tiempo cero en la fotocatalisis heterogénea se define como el tiempo necesario para alcanzar el estado de equilibrio que normalmente se da a los pocos minutos de iniciar el proceso sin radiación UV conocido también como fisorción; los resultados obtenidos se encuentran resumidos en las siguientes tablas, en el numeral 5.6 de la metodología se especifica el procedimiento.

Tabla. 5 Datos obtenidos en el ensayo para la determinación del tiempo en el reactor Bach con radicación UV para la degradación heterogénea.

Tiempo (Horas)	Absorbancia
0*	0,133
1	0,111
2	0,077
3	0,033
4	0,010

*Durante los primero 30 minutos no se empleó radiación UV cero.

Tabla. 6 Datos obtenidos en el ensayo para la determinación del tiempo en el reactor Bach para la degradación homogénea.

Tiempo (Horas)	Absorbancia		
	pH: 3,00	pH: 4,00	pH: 6,00
0	0,402	0,425	0,403
1	0,083	0,286	0,323
2	0,080	0,253	0,288
3	0,078	0,250	0,258
4	0,085	0,233	0,248

6.4 DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES ÓPTIMAS DE DEGRADACIÓN DE LOS PROCESOS.

6.4.1 Fotodegradación heterogénea

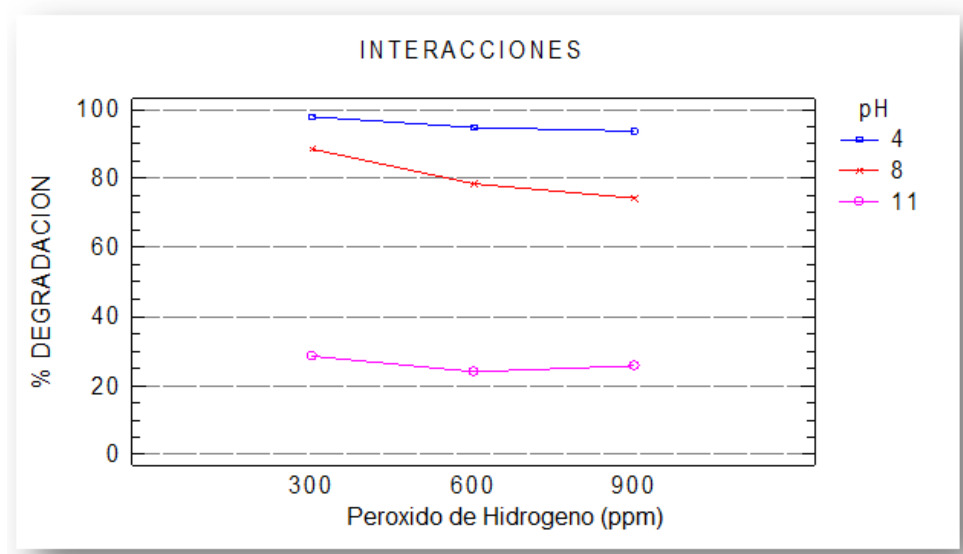
Para determinar las mejores condiciones en las cuales el colorante Amarillo Novacron LS-4G se degrada por este método; se realizó el procedimiento que se encuentra descrito en el numeral 5.7 de la metodología. El porcentaje de degradación se determinó por medio de la lectura de las absorbancias al inicio y final del proceso, realizando esto con cada una de las condiciones establecidas en la metodología, donde básicamente lo que se hizo fue variar las concentraciones del catalizador a diferente pH, calculando las concentraciones respectivas con ayuda de la curva de calibración del colorante (gráfica 2). La concentración del TiO₂ se determinó mediante la curva de saturación descrita en el numeral 5.2. Todas las mediciones se hicieron por triplicado obteniendo así el promedio de cada porcentaje de degradación. En la tabla 7 se muestran los datos obtenidos:

Tabla. 7 Porcentaje de degradación para cada muestra en un período de 4 horas.

700 ppm TiO ₂			
MUESTRA	H ₂ O ₂ (ppm)	pH	% DEGRADACION
1	300	4	98,18
2	300	4	96,00
3	300	4	99,45
4	300	8	92,18
5	300	8	73,82
6	300	8	93,45
7	300	11	27,82
8	300	11	25,82
9	300	11	32,36
10	600	4	96,36
11	600	4	93,45
12	600	4	94,54
13	600	8	73,27
14	600	8	75,09
15	600	8	87,09
16	600	11	27,09
17	600	11	24,73
18	600	11	20,00
19	900	4	96,00
20	900	4	90,90
21	900	4	93,45
22	900	8	61,09
23	900	8	76,36
24	900	8	85,09
25	900	11	27,45
26	900	11	22,36
27	900	11	27,64

Se calcula el porcentaje de degradación para cada muestra y así realizar un análisis multifactorial ANOVA con el fin de encontrar el efecto estadísticamente significativo; relacionando los factores H₂O₂ y pH y así obtener la mejor condición de degradación. En la figura 4 se muestran las relaciones estudiadas

Figura 4 Interacción pH-H₂O₂



Al realizar el análisis multifactorial ANOVA se encontró que la suspensión a pH 4 y a 300 ppm de peróxido de hidrogeno se obtuvo un 97,87% de degradación, siendo el valor más alto de remoción del colorante, teniendo presente que el pH fue el factor que marco un efecto significativo sobre el porcentaje de degradación, de la gráfica también se puede observar que a pH 8 y 300 ppm de H₂O₂ se obtuvo un % degradación de 86,48 siendo aplicable a la industria si se habla en términos de eficiencia en comparación al % de degradación obtenido en las primeras condiciones.

6.4.2 Fotodegradación homogénea

Para determinar las mejores condiciones en las cuales el colorante Amarillo Novacron LS-4G se degrada en este método; fue necesario realizar el procedimiento descrito en el numeral 5.7. El porcentaje de degradación en cada muestra se halló realizando una forma similar al proceso anterior. En la tabla 8 se muestran los datos obtenidos:

Tabla. 8 Porcentaje de degradación para cada muestra en la fotocatalisis homogénea en un período de una hora y 30 minutos.

MUESTRA	H ₂ O ₂ (ppm)	pH	FeSO ₄ (ppm)	%DEGRADACION
1	200	3	30	87,51
2	200	4	30	56,48
3	200	6	30	48,96
4	300	3	30	87,69
5	300	4	30	54,30
6	300	6	30	53,15
7	500	3	30	85,03
8	500	4	30	48,24
9	500	6	30	40,84
10	200	3	40	87,45
11	200	4	40	33,75
12	200	6	40	30,91
13	300	3	40	85,99
14	300	4	40	45,21
15	300	6	40	42,29
16	500	3	40	76,85
17	500	4	40	33,57
18	500	6	40	83,57
19	200	3	50	84,05
20	200	4	50	29,75
21	200	6	50	31,39
22	300	3	50	84,54
23	300	4	50	33,15
24	300	6	50	33,03
25	500	3	50	66,91
26	500	4	50	37,75
27	500	6	50	28,18

Calculados los porcentajes de degradación para cada ensayo, se realizó el análisis multifactorial ANOVA para encontrar un efecto estadísticamente significativo, relacionando los factores FeSO₄, H₂O₂ y pH y determinando la mejor condición de degradación. En la figuras 5, 6 y 7 se muestran las relaciones estudiadas.

Figura 5. Interacción FeSO₄- pH

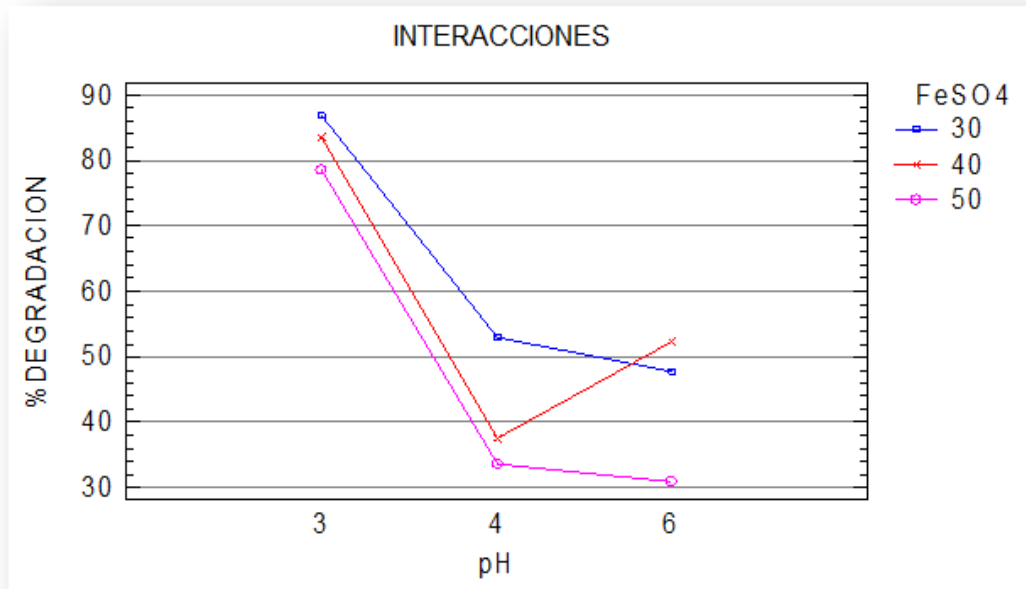


Figura 6. Interacción FeSO₄-H₂O₂

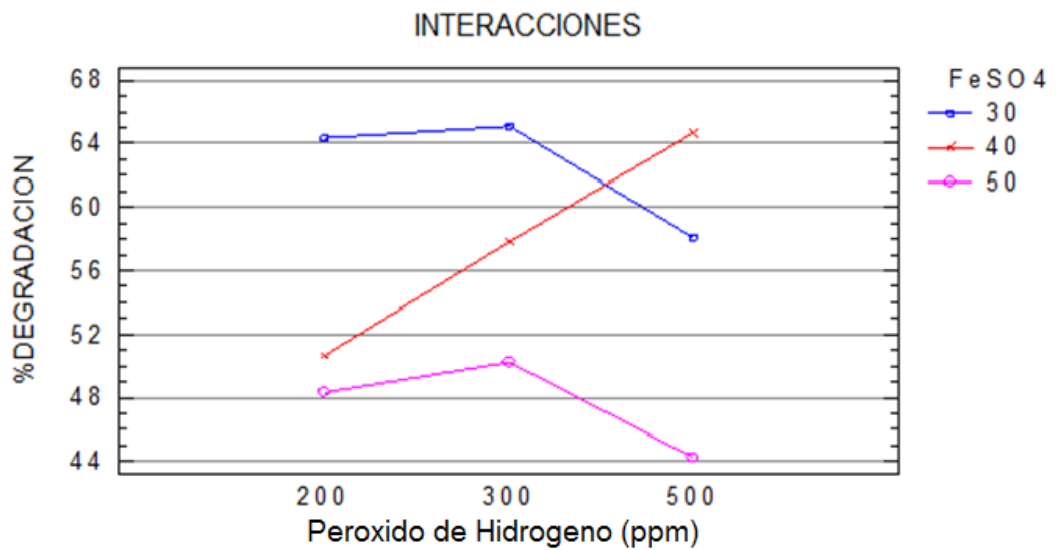
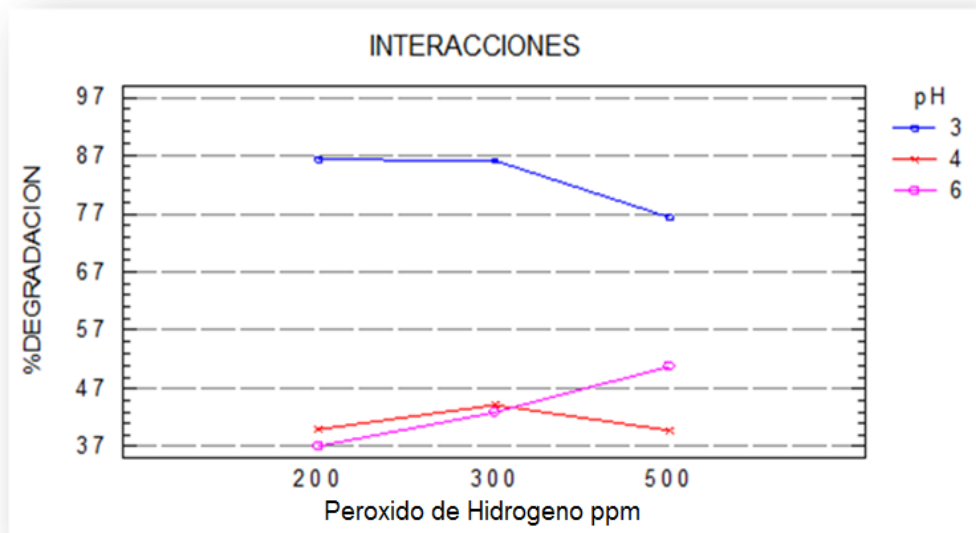


Figura 7. Interacción pH-H₂O₂



Al observar las diferentes interacciones entre los factores estudiados (pH, FeSO₄ y H₂O₂), el factor que siempre marco una diferencia estadísticamente significativa en la degradación fue el pH, favoreciendo el porcentaje de degradación para el valor más bajo. Con relación al pH el FeSO₄ presentó una similitud en el proceso entre 30 y 40 ppm y para el último factor el H₂O₂ presentó una gran diferencia significativa sobre la degradación con los valores más bajos de pH y H₂O₂, por lo tanto se escogen los valores más bajos para disminuir costos de operación.

En conclusión la mejor condición de degradación del colorante Amarillo Novacron LS-4G por foto-Fenton se presentó con un pH 3, 30 ppm FeSO₄ y 200 ppm H₂O₂ alcanzando un 87,51% de degradación. La tabla 9 resume las mejores condiciones de degradación para los dos procesos fotocatalíticos.

Tabla. 9 Resumen de las mejores condiciones de degradación para la fotocatalisis heterogénea y homogénea.

PROCESO				
Fotocatálisis Heterogénea	pH	TiO₂ (ppm)	H₂O₂ (ppm)	% degradación
	4	700	300	98,18
Fotocatálisis Homogénea	pH	FeSO₄(ppm)	H₂O₂ (ppm)	% degradación
	3	30	200	87,51

6.5 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE LA DEGRADACION DEL COLORANTE AMARILLO NOVACRON LS-4G.

Con las mejores condiciones de degradación halladas para los dos procesos fotocatalíticos descritos anteriormente, se realizó el procedimiento del numeral 5.8, dando como resultado los datos tabulados en las tablas 10 y 12.

6.5.1 Cinética de la reacción de degradación por fotocatalisis heterogénea.

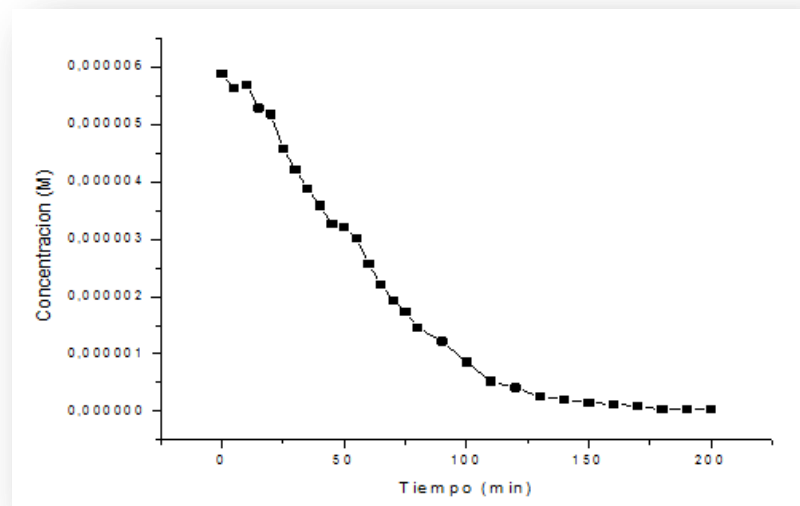
Con los valores tabulados en la siguiente tabla se realizó el análisis gráfico por medio de una regresión lineal para las siguientes relaciones: concentración Vs tiempo (grafica 3), logaritmo natural de la concentración contra tiempo (grafica 4), inverso de la concentración contra tiempo (grafica 5) e inverso de la concentración al cuadrado contra tiempo (grafica 6), para luego determinar el orden de reacción del contaminante degradado en el reactor tipo Bach.

Tabla. 10 Datos de la cinética de reacción por fotocátalisis heterogénea a 25 ppm del colorante, 700 ppm de TiO₂, 300 ppm H₂O₂ y pH 4.

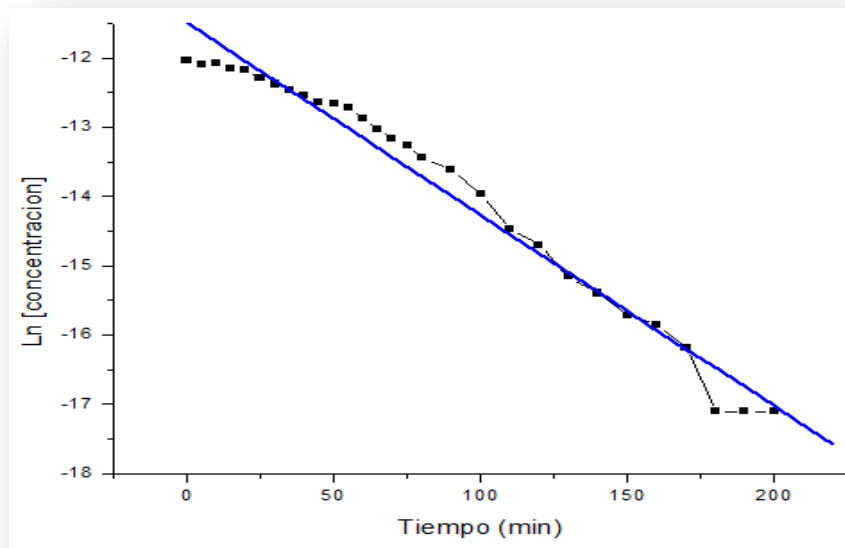
Tiempo (min)	Abs	% Degradación	concentración (M)	Ln [CARN] ⁽¹⁾ (M)	[CARN] ⁻¹ (M)	[CARN] ⁻² (M)
0	2,190	0,00	2,059E-05	-10,79071	4,86E+04	2,36E+09
5	0,157	71,45	5,88E-06	-12,04407	1,70E05	3,46E-11
10	0,150	72,71	5,62E-06	-12,0897	1,78E05	3,16E-11
15	0,146	72,37	5,69E-06	-12,07645	1,76E05	3,23E-11
20	0,141	74,36	5,28E-06	-12,15157	1,89E05	2,80E-11
25	0,138	74,90	5,17E-06	-12,17306	1,94E05	2,66E-11
30	0,122	77,81	4,57E-06	-12,2963	2,19E05	2,09E-11
35	0,112	79,56	4,21E-06	-12,37736	2,37E05	1,78E-11
40	0,104	81,16	3,88E-06	-12,46076	2,58E05	1,50E-11
45	0,096	82,62	3,58E-06	-12,54121	2,80E05	1,28E-11
50	0,087	84,17	3,26E-06	-12,63443	3,07E05	1,06E-11
55	0,086	84,46	3,20E-06	-12,6518	3,12E05	1,03E-11
60	0,081	85,38	3,01E-06	-12,71208	3,32E05	9,07E-12
65	0,068	87,52	2,57E-06	-12,87312	3,90E05	6,57E-12
70	0,059	89,27	2,21E-06	-13,02279	4,53E05	4,87E-12
75	0,052	90,63	1,93E-06	-13,15877	5,19E05	3,71E-12
80	0,047	91,55	1,74E-06	-13,26088	5,74E05	3,04E-12
85	0,039	92,91	1,46E-06	-13,4368	6,85E05	2,13E-12
90	0,033	94,08	1,22E-06	-13,61912	8,22E05	1,48E-12
100	0,023	95,82	8,61E-07	-13,96482	1,16E06	7,43E-13
110	0,014	97,45	5,24E-07	-14,46126	1,91E06	2,74E-13
120	0,011	98,00	4,12E-07	-14,70244	2,43E06	1,69E-13
130	0,009	98,73	2,62E-07	-15,15443	3,81E06	6,89E-14
140	0,005	98,50	2,06E-07	-15,39558	4,86E06	4,23E-14
150	0,004	99,27	1,50E-07	-15,71403	6,68E06	2,24E-14
160	0,003	99,36	1,31E-07	-15,84761	7,63E06	1,72E-14
170	0,002	99,55	9,36E-08	-16,18403	1,07E07	8,73E-15
180	0,001	99,82	3,74E-08	-17,10031	2,67E07	1,40E-15
190	0,001	99,82	3,74E-08	-17,10031	2,67E07	1,40E-15
200	0,001	99,82	3,74E-08	-17,10031	2,67E07	1,40E-15

⁽¹⁾ [CARN] se refiere a la concentración del colorante Amarillo Reactivo Novacron

Gráfica. 3 Relación entre la concentración Vs tiempo



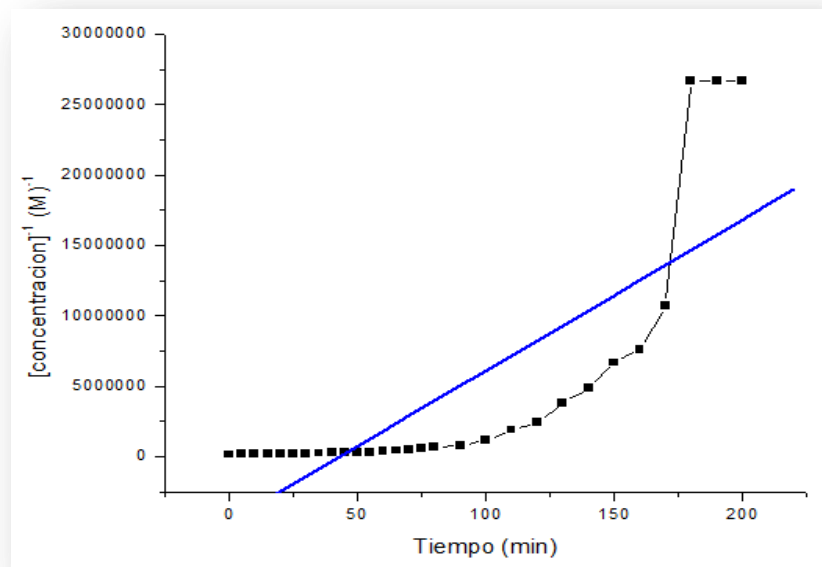
Gráfica. 4 Relación entre el logaritmo natural de la concentración Vs tiempo



La gráfica 4 presenta un coeficiente de correlación (R^2) de 0,974 representado por la ecuación:

$$\ln [CRAN] = -0,0276549 * t - 11,4959 \quad (\text{ec.16}).$$

Gráfica. 5 Relación entre el inverso de la concentración Vs tiempo

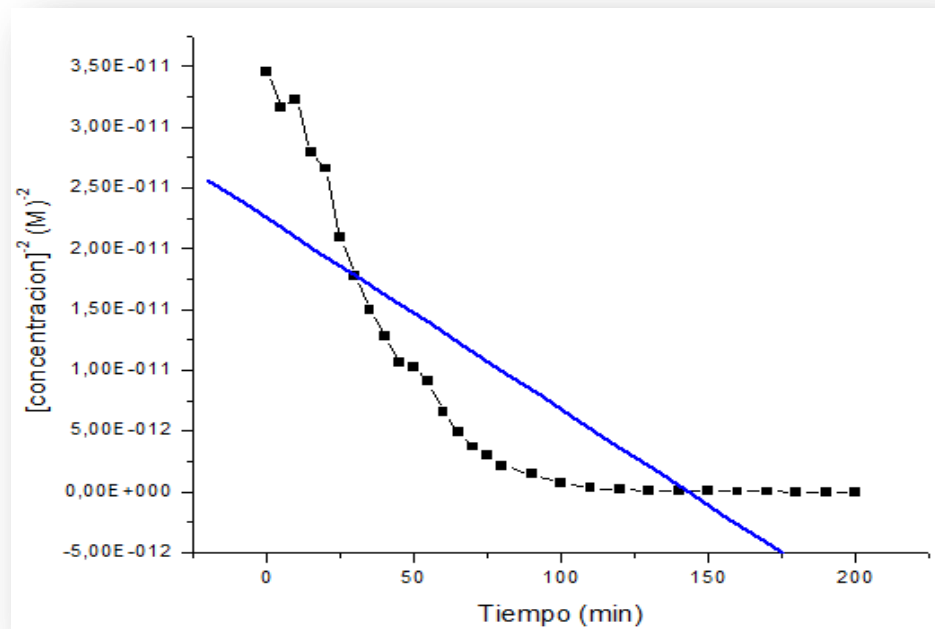


La gráfica 5 obedece a la ecuación:

$$[CRAN]^{-1} = 107060 * t - 4,60381E6 \quad (\text{ec. 17}),$$

Presentando un coeficiente de correlación (R^2) de 0,627.

Gráfica. 6 Relación entre el inverso de la concentración al cuadrado Vs tiempo



La gráfica 6 obedece a la ecuación:

$$[CRAN]^{-2} = 2,25611E - 11 \quad (\text{ec.18}),$$

La cual presento un coeficiente de correlación (R^2) de 0,685.

Realizando el anterior análisis gráfico por medio de una regresión lineal, se observa que la cinética de reacción para el proceso heterogéneo sigue un orden de reacción igual a uno (1), debido a la proximidad de la unidad en su coeficiente de correlación (grafica 4). En la tabla 11 se resumen los resultados de la regresiones lineales con su respectivo coeficiente de correlación.

Tabla. 11 Resumen de las regresiones lineales para las Gráficas 4, 5 y 6, con los respectivos coeficientes de correlación.

Gráfica No.	Ecuación de la Gráfica	Ecuación No.	R ²	Orden de Reacción
4	$\ln [CRAN] = -0,0276549 * t - 11,4959$	16	0,974	Uno
5	$[CRAN] - 1 = 107060 * t - 4,60381E6$	17	0,627	Dos
6	$[CRAN]^2 = 2,25611E-11$	18	0,685	Tres

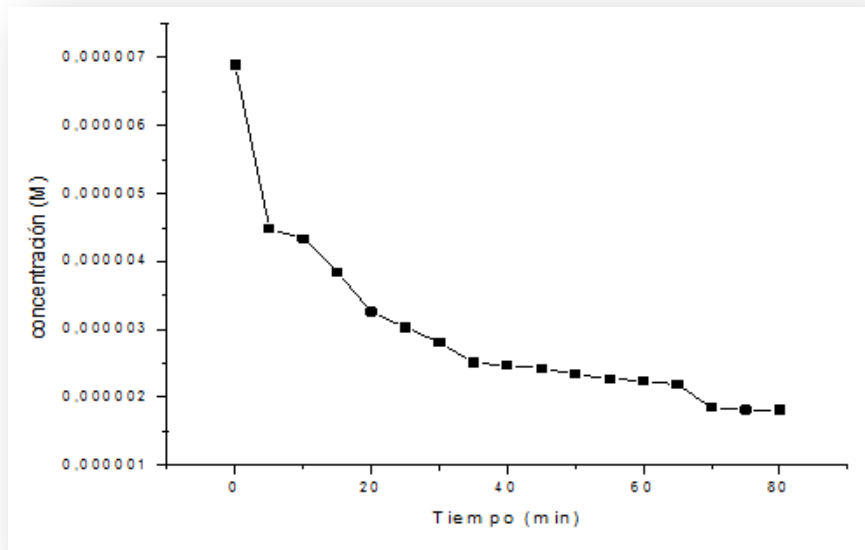
6.5.2 Cinética de la reacción de degradación por fotocatalisis homogénea.

Tabla. 12 Datos de la cinética de reacción por fotocatalisis homogénea a 25 ppm del colorante, 30 ppm de FeSO₄, 200 ppm H₂O₂ y pH 3.

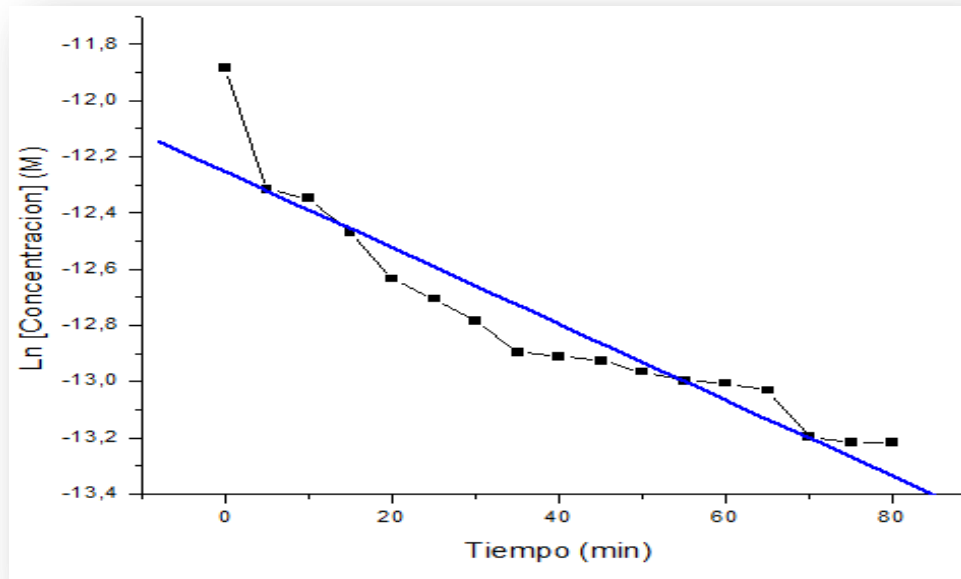
Tiempo (min)	Abs	% Degradación	concentración (M)	Ln [CRAN] ⁽¹⁾	[CARN] ⁻¹	[CARN] ⁻²
0	2,1900	0,00	2,06E-05	-10,7907	4,86E+04	2,36E09
5	0,1840	66,55	6,89E-06	-11,8854	1,45E05	2,11E10
10	0,1195	78,25	4,48E-06	-12,317	2,23E05	4,99E10
15	0,1160	78,93	4,34E-06	-12,3467	2,30E05	5,30E10
20	0,1025	81,36	3,84E-06	-12,4704	2,61E05	6,79E10
25	0,0870	84,17	3,26E-06	-12,6344	3,07E05	9,42E10
30	0,0810	85,29	3,03E-06	-12,7058	3,30E05	1,09E11
35	0,0750	86,36	2,81E-06	-12,7828	3,56E05	1,27E11
40	0,0670	87,81	2,51E-06	-12,8956	3,99E05	1,59E11
45	0,0660	88,01	2,47E-06	-12,9106	4,05E05	1,64E11
50	0,0650	88,20	2,43E-06	-12,9259	4,11E05	1,69E11
55	0,0625	88,64	2,34E-06	-12,9651	4,27E05	1,83E11
60	0,0605	88,98	2,27E-06	-12,9977	4,41E05	1,95E11
65	0,0600	89,08	2,25E-06	-13,0059	4,45E05	1,98E11
70	0,0585	89,37	2,19E-06	-13,0313	4,56E05	2,08E11
75	0,0495	91,02	1,85E-06	-13,1983	5,39E05	2,91E11
80	0,0485	91,16	1,82E-06	-13,2187	5,51E05	3,03E11
85	0,0485	91,16	1,82E-06	-13,2187	5,51E05	3,03E11

⁽¹⁾[CRAN] se refiere a la concentración del colorante Amarillo Reactivo Novacron

Gráfica. 7 Relación entre la concentración Vs tiempo



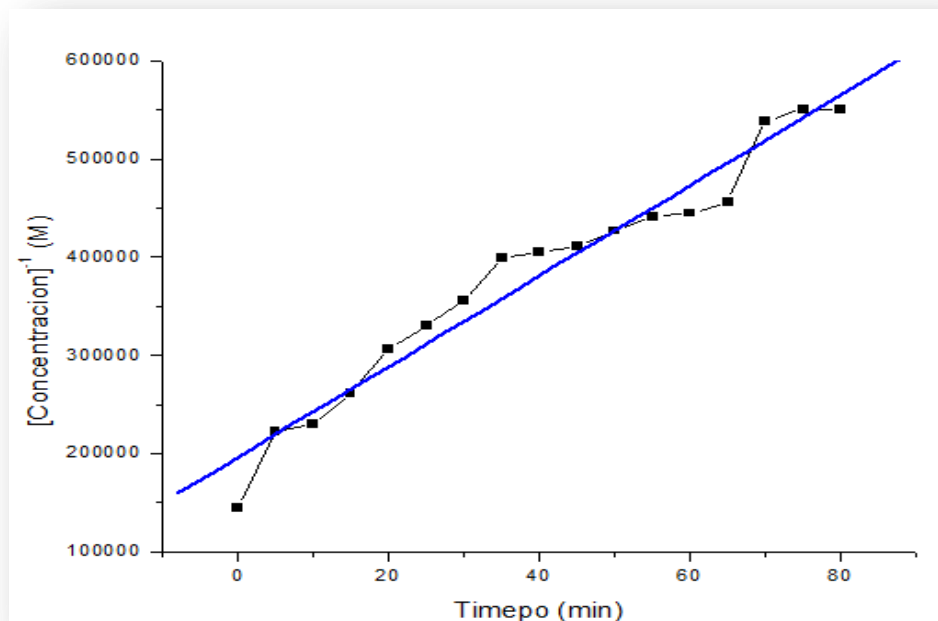
Gráfica. 8 Relación entre el logaritmo natural de la concentración Vs tiempo



La gráfica 8 presentó un coeficiente de correlación (R^2) de 0,880, representado por la ecuación:

$$\ln [CRAN] = -0,0135534 * t - 12,2526 \quad (\text{ec.19})$$

Gráfica. 9 Relación entre el inverso de la concentración Vs tiempo

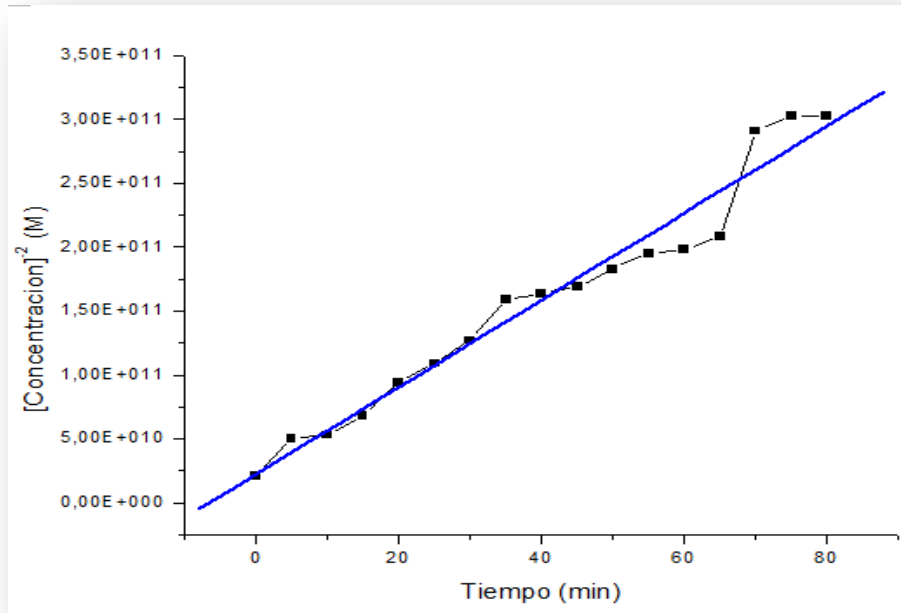


La gráfica 9 obedece a la ecuación:

$$[CRAN]^{-1} = 4613,3 * t - 196461 \quad (\text{ec.20}),$$

La cual presentó un coeficiente de correlación (R^2) de 0,958

Gráfica. 10 Relación entre el inverso de la concentración al cuadrado Vs tiempo



La grafica 10 obedece a la ecuación:

$$[CRAN]^{-2} = 3,40944E9 * t + 5,044955E9 \quad (\text{ec.21}),$$

Presentando un coeficiente de correlación (R^2) de 0,963

Realizado el análisis gráfico de las diferentes relaciones para el proceso homogéneo se encontró que la cinética de degradación para el colorante siguió un orden de tres (3). En la tabla 13 se muestran los resultados de las regresiones lineales con su respectivo coeficiente de correlación.

Tabla. 13 Resumen de las regresiones lineales para las Gráficas 8, 9 y 10 con los respectivos coeficientes de correlación.

Gráfica No.	Ecuación de la Gráfica	Ecuación No.	R ²	Orden de Reacción
8	$\ln [CRAN] = -0,0135534 * t - 12,2526$	19	0,880	Uno
9	$[CRAN]^{-1} = 4613,3 * t - 196461$	20	0,958	Dos
10	$[CRAN]^{-2} = 3,40944E9 * t + 5,044955E9$	21	0,963	Tres

6.6 ANÁLISIS QUÍMICO

Para hacer seguimiento a la degradabilidad y mineralización del colorante Amarillo Novacron LS-4G por medio de la fotocatalisis homogénea y heterogénea en un reactor tipo Bach, antes y después del proceso degradativo a las mejores condiciones, se realizaron pruebas de DBO₅, DQO y COT. En las tablas 14 y 15 se resumen los resultados

Tabla. 14 Resumen de los resultados de las pruebas químicas para la fotocatalisis homogénea del colorante Amarillo Novacron LS-4G a 25 ppm.

Muestra	DQO (mgO ₂ /L)	DBO ₅ (mgO ₂ /L)	Factor Biodegradación (FB)	COT (ppm)	% Mineralización
Inicial	22	5	0,22	6,72	77,97
Final	20	4	0,20	1,48	

Tabla. 15 Resumen de los resultados de las pruebas químicas para la fotocatalisis heterogénea del colorante Amarillo Novacron LS-4G a 25 ppm.

Muestra	DQO (mgO ₂ /L)	DBO ₅ (mgO ₂ /L)	Factor Biodegradación (FB)	COT (ppm)	% Mineralización
Inicial	22,00	5,0	0,22	6,72	-----
Final	29,38	9,1	0,30	7,56	

6.7 ENSAYOS DE TOXICIDAD CON ARTEMIASALINA

Con el fin de evaluar la toxicidad del contaminante tratado por los dos métodos fotocatalíticos se utilizó la *Artemia salina*, siguiendo la metodología descrita en el numeral 5.12. Observando su comportamiento y posterior efecto cada media hora durante las 3 primeras horas y luego 21 horas después para un total de 24 horas del ensayo.

Tabla. 16 Resumen de la prueba de toxicidad. Conteo de individuos vivos y muertos después de 24 horas.

Repeticiones	Análisis	Blanco	Control (+)	Colorante 25 ppm	Fotocatálisis Homogénea	Fotocatálisis Heterogénea
1	Vivas	25	0	24	27	29
	Muertas	5	10	6	3	1
2	Vivas	28	0	28	26	28
	Muertas	2	10	2	4	2

7 DISCUSIONES

Como primera medida para realizar los ensayos de degradación por ambos métodos fotocatalíticos se definió el máximo de absorbancia del colorante y la longitud de onda a la cual se harían las lecturas de las degradaciones como se menciona en el numeral 5.4. Por lo anterior se realizó una sola curva de calibración del colorante debido a que el pH no cambió ni modificó de forma significativa el máximo de absorbancia, presentando una longitud de onda de 418 nm; al variar el pH de la solución coloreada para definir las mejores condiciones de fotodegradación se evidenció un cambio en la tonalidad del colorante Amarillo Novacron LS-4G, pasando de una solución amarilla traslucida clara a una coloración más fuerte, este cambio en la tonalidad se puede explicar por la interacción entre los protones H^+ del medio y el grupo cromóforo presente en la estructura del colorante que en este caso según la figura 1 es un azo compuesto ($R-N=N-R$) el cual es el encargado de la coloración del mismo. Esta interacción se puede dar específicamente entre los pares de electrones π conjugados del nitrógeno y los H^+ del medio.

La concentración del dióxido de titanio requerido en la fotocatalisis heterogénea se determinó como se describe en el numeral 5.2 de la metodología obteniendo como resultado una concentración de 700 ppm, debido a que las absorbancias obtenidas durante las mediciones a esta concentración presentaron resultados aceptables y constantes, diferente de la suspensión a 400 ppm cuyas absorbancias presentaban valores cercanos o superiores a 1 (conocida como una absorbancia ideal) ya que en este punto la superficie del TiO_2 se encuentra saturada por el colorante y no es recomendable trabajar bajo esta condición, la concentración inicial del colorante a degradar tanto para la fotocatalisis heterogénea y homogénea se determinó por medio de la curva de saturación (tabla 1 y gráfica 1), tomando como el mejor dato para el estudio degradativo 25 ppm del colorante ya que los datos muestran un cambio o punto de inflexión en este punto indicando que a partir de este se presentarían las mayores interacciones entre el colorante y la suspensión; debido a que al aumentar la concentración del colorante el dióxido de titanio se empieza a saturar presentando absorbancias relativamente constantes como se observa en la gráfica 1.

Luego de hallar la concentración del colorante se determinaron experimentalmente las variables apropiadas de degradación para definir las mejores condiciones de degradación para los dos métodos fotocatalíticos, mediante un análisis multifactorial ANOVA como se describe en el numeral 6.5. Los diferentes valores de pH básicos para ambos métodos se escogieron de tal forma que simulará las condiciones de teñido del colorante en la industria, el cual es un valor elevado debido a que este reacciona con la celulosa bajo condiciones alcalinas (sustitución

núcleofílica) [16]. Para la fotodegradación heterogénea se realizaron 27 ensayos (tabla 7) variando el pH y el H₂O₂ encontrando una influencia significativa del pH sobre el porcentaje de degradación. En la Tabla 17 se indica la suma de cuadrados tipo III de los ensayos.

Tabla. 17 Análisis de Varianza para % Degradación - Suma de Cuadrados Tipo III

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i> <i>(¹)</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:H ₂ O ₂	265,795	2	132,898	3,07	0,0669
B:pH	23878,1	2	11939,1	275,40	0,0000
RESIDUOS	953,729	22	43,3513		
TOTAL (CORREGIDO)	25097,6	26			

⁽¹⁾ Grados de Libertad

⁽²⁾ Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

En la suma de cuadrados tipo III, la contribución de cada factor se determina eliminando los efectos de los demás factores, los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de ellos; en otras palabras, los parámetros con valores-P menores a < 0,05 tienen verdadera influencia sobre el porcentaje de degradación con un 95,0% de nivel de confianza, siendo el pH el parámetro que tuvo un efecto significativo en la variable dependiente con un valor de p =0,0000; para determinar si existe una diferencia significativa u homogeneidad entre los diferentes grupos de las muestras del pH y las concentraciones del peróxido de hidrogeno que afecten el porcentaje de degradación del colorante, se realizó la prueba de rangos múltiples por el método o *Intervalos LSD (Menor Diferencia Significativa) de Fisher*, el cual determina cuales medias X's son significativamente diferentes de otras con un 95,0 % de confianza.

Tabla. 18 Pruebas de Rangos Múltiple para el % Degradación para los dos factores

	Valores	Casos	Media LS	Grupos Homogéneos
pH	11	9	26,1411	X
	8	9	80,3822	X
	4	9	95,3700	X
Peróxido de Hidrógeno	900	9	64,4822	X
	600	9	65,7356	XX
	300	9	71,6756	X

De la tabla 18 se puede observar que para el pH, no se presenta ninguna homogeneidad entre las medias X's, siendo el pH 4 el valor con Media LS mayor (95,37). Para el H₂O₂ se observan dos grupos homogéneos que comparten una misma columna de X's, indicando una diferencia significativa en el % de degradación entre las concentraciones de 300 y 900 ppm, escogiéndose el valor más pequeño para ahorrar costos de operación. Con lo anterior se conoció que el pH fue el único factor que tuvo una verdadera influencia en la degradación del contaminante y con el análisis de la figura 4 se observa que a pH 4 el % de degradación alcanza un valor máximo de 97,87; concordando con la prueba de rangos múltiples (tabla 18) ya que a este pH se presenta el porcentaje más alto y coincidiendo con estudios previos.

En estudios previos se encontró que la velocidad de degradación de colorantes tipo azo con grupos sulfonato es rápida a medida que el pH disminuye (pH=4), debido a que el colorante es aniónico (colorante sulfonado) interactuando directamente con la superficie del catalizador presentando una adsorción del colorante con las partículas del TiO₂ como resultado de la atracción electrostática de la carga positiva del catalizador con el colorante, esta interacción se puede dar debido a que a pH menores a 6,8 la carga del semiconductor es positiva[2]. No obstante el análisis ANOVA y la prueba de rangos múltiples no reporto ninguna homogeneidad entre los valores de pH 4 y 8 en la influencia del % de degradación, se puede observar en la tabla 7 y figura 4 que a pH 8 esta variable también presentó un valor considerable llegando a un valor máximo 92,18 %, pudiéndose explicar que a estas condiciones alcalinas se generan fácilmente los radicales hidroxilos, por la oxidación de iones hidróxido disponibles en superficie del TiO₂, favoreciendo el proceso degradativo; según estudios anteriores en un rango amplio de pH (4-8), este proceso no se ve afectado de manera considerable [2], presentándose como una posible ventaja como técnica a implementar en la industria debido a que sus efluentes presentan un valor próximo o cercano a pH 8. También se debe tener en cuenta que para soluciones alcalinas hay una repulsión

de Coulomb entre la superficie de carga negativa del fotocatalizador y los aniones de hidróxido, limitando la formación de radicales hidroxilos disminuyendo así la foto-oxidación. Lo anterior se comprueba con los resultados obtenidos a pH 11 donde el % de degradación fue el más bajo.

Para la fotodegradación homogénea (Foto-Fenton) también se realizaron 27 ensayos (tabla 7) variando tres factores, el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 y pH, siendo el pH y el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ los que ejercieron una influencia significativa en el porcentaje de degradación, En la Tabla 19 se indica la suma de cuadrados tipo III de los ensayos.

Tabla. 19 Análisis de Varianza para % Degradación - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gr⁽¹⁾	Cuadrado Medio	Razón-F⁽²⁾	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: FeSO_4	1032,46	2	516,23	4,17	0,0305
B:pH	9824,07	2	4912,04	39,72	0,0000
C: H_2O_2	48,1487	2	24,0743	0,19	0,8246
RESIDUOS	2473,2	20	123,66		
TOTAL (CORREGIDO)	13377,9	26			

⁽¹⁾ Grados de Libertad

⁽²⁾ Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

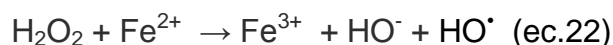
Los valores P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores, los valores $P < 0,05$ muestran un efecto significativo sobre el porcentaje de degradación con un 95,0% de nivel de confianza. Para determinar si existe una diferencia significativa u homogeneidad entre los diferentes grupos de las muestras del pH, las concentraciones del H_2O_2 y el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que afecten el porcentaje de degradación del colorante se realizó la prueba de rangos múltiples por el método o *Intervalos LSD (Menor Diferencia Significativa) de Fisher*, el cual determina cuales medias X's son significativamente diferentes de otras con un 95,0 % de confianza.

Tabla. 20 Pruebas de Rangos Múltiple para el % Degradación para los dos factores

	Valores	Casos	Media LS	Grupos Homogéneos
pH	4	9	41,3556	X
	6	9	43,5911	X
	3	9	82,8911	X
Peróxido de Hidrógeno	300	9	79,0089	X
	500	9	79,0589	X
	700	9	81,2344	X
Sulfato de hierro Ppm	50	9	47,6389	X
	40	9	57,7322	XX
	30	9	62,4667	X

El anterior análisis muestra que a pH 3 no presentó homogeneidad entre los demás grupos de pH, obteniendo un valor de Media LS mayor (82,8911 %), para las X's del H₂O₂ se presentó un linealidad entre 300, 500 y 700 ppm indicando que no existe ninguna diferencia significativa en los porcentajes de degradación obtenidos. Para el FeSO₄.7H₂O se presentaron 2 grupos homogéneos que comparten una misma columna de X's, mostrando una diferencia significativa en el % de degradación entre las concentraciones de 50 y 30 ppm; en la literatura y en estudios previos se habla del valor óptimo para el pH el cual debe ser ácido (pH=3) [26], [3], concordando con lo obtenido en esta investigación y coincidiendo con estudios previos los cuales reportan altos porcentajes de remoción del colorante reactivo Negro 5 y Orange 4 [23], [32], debido a que a pH superiores se forman complejos de Fe⁺³ que precipitan e interfirieren con la eficiencia de la reacción. Para el FeSO₄.7H₂O el valor escogido de la concentración fue de 30 ppm el cual reporto una Media LS mayor (62,4667 %) y por costos de operación se descartó la dosis de 40 ppm el cual estadísticamente no presentaba diferencia significativa entre ambas, además a estas condiciones de concentración de Fe⁺² se aseguraba la eficiencia de la reacción debido a que si se presenta un exceso de hierro pueden aparecer reacciones secundarias no deseadas, como la formación de hidróxidos de Fe⁺³ [26] y eliminación de radicales HO[•] como se muestra en la ecuación 22 [23], concordando con lo obtenido a 50 ppm.

Reacción global



Exceso de Fe²⁺



Encontradas las mejores condiciones de trabajo para ambos métodos fotodegradativos, se realizó experimentalmente la cinética química. Para el proceso fotodegradativo heterogéneo la desaparición del colorante fue descrito con un modelo cinético de primer orden, la ecuación linealizada de la gráfica 4 muestra la constante de velocidad donde K es la misma pendiente y es igual a $0,0276549 \text{ M min}^{-1}$, a temperatura constante. Conocido el orden de reacción y para tener un mejor conocimiento sobre el proceso de decoloración del contaminante se determinó que en 25 min se reduce el 50% de la concentración inicial del amarillo NovacronLS-4G (tiempo de vida media $t_{1/2}$). Para un orden de reacción uno la expresión de velocidad está dada por la ecuación 24.

$$[CARN] = [CARN]_0 * e^{-Kt}$$

$$[CARN] = [CARN]_0 * e^{-0,0276549*t} \quad (\text{ec.24})$$

Dónde:

[CARN] es la concentración del colorante en un tiempo t.

[CARN]₀ corresponde a la concentración inicial del colorante.

El tiempo necesario para alcanzar un 99 % de degradación del colorante es de aproximadamente 3 horas, el cual se puede calcular mediante la ecuación 24, este resultado en el cual la desaparición del colorante se da por medio de una cinética de orden uno coincide con lo reportado en anteriores investigaciones las cuales hablan que gran variedad de colorantes de esta clase se ajustan a la ecuación de Langmuir lo que implica un modelo de adsorción mono-capa, para concentraciones bajas en ppm [33].

Para el proceso fotodegradativo homogéneo el orden de reacción presento un orden 3, este orden de reacción se calculó inicialmente por el método gráfico como se muestra en la gráfica 10 dando como resultado un R² igual a 0,963 (tabla 13) siendo el valor más cercano a 1, para tener mayor claridad sobre la cinética de reacción debido a que un orden de reacción 3 es poco probable [34], se realizaron ensayos cinéticos adicionales (método de semiperiodo y aislamiento). Por el primer método se obtuvo un orden de reacción igual a 2, el cual se obtuvo realizando lo descrito en el capítulo 27 de fisicoquímica Ira N. Levine volumen 2, edición 5. Si la única especie química que varía en el tiempo es el colorante, la ecuación de velocidad se puede expresar como $r=k[CARN]^2$ donde la constante de velocidad k tiene el valor de $4613,3 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$ (tabla 13). Por lo tanto el tiempo necesario para que la concentración se reduzca a la mitad es de 10.52 min, siendo 2 veces menor al tiempo de vida media del proceso heterogéneo. Para el segundo método se modificaron las concentraciones del colorante y FeSO₄, (el H₂O₂ no influyo en el % de degradación) en un primer ensayo se trabajó con 300 ppm de FeSO₄.7H₂O y 25 ppm del colorante, y en el segundo se variaron a 300 ppm de colorante y 30 ppm de FeSO₄.7H₂O. Lo anterior se realizó para asegurar que una sola especie química variara durante el curso de la reacción, obteniendo un orden

o pseudoinferior. Los resultados obtenidos no arrojaron información acertada para concluir y saber con certeza el orden global de la reacción (semiperiodo) y parcial de del mismo. Con lo anterior quedan algunas dudas sobre el verdadero orden de reacción para la fotodegradación homogénea. En investigaciones encontradas en las cuales se trabajan con el mismo tipo de colorantes y técnica de degradación se reportan ordenes de reacción uno [35], [32], [23], [9], [36].

Realizado el análisis cinético se hicieron las pruebas químicas de DQO, DBO₅ y COT antes y después del tratamiento del colorante (tablas 14 y 15) con el fin de evaluar la efectividad de ambos métodos fotodegradativos determinando su biodegradabilidad y mineralización. En el proceso heterogéneo se alcanzó un 99,82 % de remoción del contaminante frente a un 91,16 % para el proceso homogéneo. En ambos métodos se pudo observar la oxidación inicial del grupo cromóforo el cual es el encargado de dar coloración a la molécula, coincidiendo con lo planteado en varios artículos, en la cual la degradación de colorantes azoicos puede ser descrita inicialmente por varias etapas, (i) pérdida del carácter saturado del grupo azo y formación de HO[•], (ii) separación de la molécula del colorante, ruptura del enlace N-N y formación de grupos nitro si se da la mineralización [37]. La decoloración completa en los dos procesos fotocatalíticos se dio en 200 y 85 min, (proceso heterogéneo y homogéneo respectivamente) con irradiación constante, en el proceso heterogéneo a pesar de que se alcanzó un alto porcentaje de degradación y decoloración completa no se pudo obtener un resultado final en relación a la mineralización, frente a un 77,97 % de mineralización del proceso homogéneo, en ambos procesos se calculó el factor de biodegradación (FB) el cual indica la mejor biodegradabilidad (tabla 14), presentando en ambos casos un FB<0,4 indicando la presencia de material orgánico persistente no biodegradable [26]. Adicional a lo anterior se realizó el análisis de Carbono Orgánico Total el cual da una idea sobre qué cantidad de material orgánico se degrado y mineralizo hasta CO₂, H₂O e iones inorgánicos.

En el proceso heterogéneo se obtuvo una diferencia considerable en los resultados iniciales y finales (tabla 14) debido a que se presentó un aumento en la DQO, DBO₅, y especialmente el COT donde un análisis inicial se puede interpretar como un aumento en la masa al final del proceso, pero teniendo en cuenta las condiciones de trabajo no hubo una fuente externa que aportara materia al sistema, por lo tanto este resultado puede ser explicado por dos razones. (i) la adición de sulfito de sodio (Na₂SO₃) a la muestra pos-tratamiento para retirar el H₂O₂ presente al final de la reacción, debido a que el Na₂SO₃ actúa como secuestrante de oxígeno, generando una mayor demanda de oxígeno. (ii) presencia de productos intermediarios los cuales pueden tener mayor estabilidad y por lo tanto una demanda mayor de K₂Cr₂O₇ para la oxidación química y una mayor intervención de los microorganismos para la degradación biológica. Basados en estudios anteriores, alguno de los intermediarios presentes al final del proceso pueden serla triazina y el ácido cianurico los cuales presentan una alta estabilidad química [33].

Caso contrario sucedió con el proceso homogéneo el cual presentó un 22 % de material orgánico no mineralizado, el cual deja en evidencia que no solo se modificó la estructura del colorante (lo sucedido en el proceso heterogéneo), en diversos compuestos e intermediarios, sino que se logró la oxidación completa hasta CO_2 . Basados en lo descrito por algunas investigaciones, al final del proceso fotocatalítico para colorantes reactivos con grupos azo y triazina los intermediarios y/o productos pueden ser: ácidos carboxílicos (ácido oxálico), alcoholes y aldehídos provenientes de los anillos aromáticos sustituidos que por acción de los HO^\bullet son desprendidos de la molécula del colorante; ácido cianúrico especie oxidada de la triazina sustituida (proceso lento debido que consume cantidades insignificantes de radicales); el CO_2 como resultado de la oxidación final de los ácidos carboxílicos, fumarico, acético, maleico, malónico en especial el ácido oxálico y diferentes iones como SO_4^{2-} , F^- , Na^+ , NH_4^+ producto primario con relación a NO_3^- en el caso de aminas [2], [33], [36].

Como parámetro para estudiar la efectividad de ambos procesos fotodegradativos en relación a la toxicidad de la solución final de cada proceso, se realizó el bioensayo con *Artemia salina*, obteniendo en cada caso el porcentaje de mortalidad de 45.5 %, 36%, 73 % para el colorante, fotocatalisis homogénea y heterogénea respectivamente. Estos resultados se relacionan y coinciden directamente con los resultados de las pruebas químicas (DQO, DBO Y COT), como se puede observar en el proceso heterogéneo donde se presentó un porcentaje mínimo de mineralización y un mayor porcentaje de mortalidad o caso contrario en la fotocatalisis homogénea donde hubo una disminución en el porcentaje de mortalidad (9.5 %) del colorante antes y después del tratamiento con un alto porcentaje de mineralización. Por lo anterior cabe señalar que el colorante Novacron Amarillo LS-4G presenta una toxicidad para especies acuáticas a concentraciones mayores de 100 ppm y una biodegradación menor al 10%.

8 CONCLUSIONES

- Las concentraciones de TiO_2 a 700 ppm y 300 ppm de H_2O_2 a pH 4 para el proceso de degradación heterogéneo y Fe^{+2} a 30 ppm y 200 ppm H_2O_2 a pH 3 para el proceso homogéneo determinaron las mejores condiciones de degradación, alcanzando en cada caso un 99,82 % y 91,16 % en la desaparición del colorante.
- Las cinéticas de reacción para la degradación del colorante Novacron Amarillo LS-4G fueron de primer orden para la fotocatalisis heterogénea, donde es necesario 3 horas para alcanzar un 99 % de degradación del contaminante, mientras que para el caso de la fotocatalisis homogénea no se logró conseguir un orden de reacción concreto y acertado debido a los resultados obtenidos; una posible causa de lo anterior puede ser la misma naturaleza del colorante, por la complejidad y tamaño de su estructura, dando como resultado en el transcurso de la reacción intermediarios que afecten la lectura y seguimiento de la cinética química.
- En términos de porcentajes (%) de degradación el proceso heterogéneo alcanzo un mayor valor en la modificación de la estructura inicial del colorante Novacron Amarillo LS-4G al compararlo con el proceso homogéneo debido a que este presentó una diferencia de 8.66 % en el resultado final de la degradación del colorante, pero al hablar en términos de eficacia el proceso homogéneo presento una mayor ventaja donde además de obtener una remoción total del color y un 91,16 % de degradación, se alcanzó una mineralización del 77,97 % (COT) en 85 minutos con una reducción de la DQO y la DBO_5 , frente a 200 minutos de degradación y un aumento en la DQO, DBO_5 y COT para el proceso heterogeneo.
- Las pruebas de toxicidad realizadas al colorante al inicio y final de cada proceso mostraron que es posible reducir los valores o porcentajes de mortalidad en 9,5 % con la fotocatalisis homogénea (Foto-Fenton) y junto con la reducción del COT es posible plantear una fusión entre el proceso de Foto-Fenton y tratamientos biológicos convencionales con el fin de completar la mineralización del contaminante una vez la biodegradabilidad se haya mejorado por las PAOS.

9 RECOMENDACIONES

- Realizar ensayos y pruebas para la degradación homogénea con el fin de establecer y concluir el orden de reacción en el cual se lleva a cabo la desaparición del colorante.
- Realizar la degradación del colorante Novacron Amarillo LS-4G bajo condiciones de radiación solar para observar y evaluar su eficacia en función de la reducción de la toxicidad, de la DBO y DQO, reafirmando la utilidad de las PAOS como métodos económicos y apropiados para el tratamiento de sustancias tóxicas.
- Proponer nuevos agentes oxidantes diferentes al H_2O_2 o en su defecto diferentes métodos para eliminar la posible presencia de H_2O_2 al final de la degradación heterogénea, evitando interferencias en los resultados de la eficacia del método.
- Realizar la identificación de los compuestos intermediarios y productos finales de las degradaciones en proyectos futuros dentro de la escuela de química, apoyados en técnicas analíticas como la Cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) y Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).

10 BIBLIOGRAFÍA

1. Rizzo, L., *Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment*. Water Research, 2011: p. pág 4311-4340.
2. Akpan U.G, H.B.H., *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts*. ELSEVIER, 2009. **170**: p. Pág 520-529.
3. Giraldo, L.F.G., *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. Revista LASALLISTA de Investigación, 2004. **Vol.1, No.1**: p. pág 83-92.
4. Giraldo, L.F.G., *Degradación de Aguas Residuales de la Industrial Textil por un medio de Fotocatalisis*. Revista Lasallista de Investigación, 2005. **Vol 2 N° 001**: p. 15-18.
5. Mansilla, H.D., *Tratamiento de Residuos Líquidos de la Industria de Celulosa y Textil* Universidad Nacional de General San Martín, Buenos Aires,, 2010: p. [Online] <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/20cap13.pdf>; 2012-04-01.
6. Rendon, C.O., *Oportunidades de Producción más Limpia en Tintorerías del Sector Textil*. . Scientia et Technica Año XIII, No 37. Universidad Tecnológica de Pereira, 2007: p. [Online] <http://www.utp.edu.co/php/revistas/ScientiaEtTechnica/docsFTP/143531603-608.pdf>; 2012-04-01.
7. Decreto, *Decreto 4728 Disposiciones, Ordenamiento y Vertimientos al Recurso Hídrico*. Ministerio de medio ambiente, vivienda y ordenamiento territorial. Colombia, 2010: p. [Online] <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=40620>; 2012-04-02
8. Textil, D., *Aplicación de la Fotodegradación solar a la depuración de aguas residuales de la industria textil*. [Online] http://www.fitec.org/general/APLIMATEC/Presentaciones/APLIMATEC04_Amat.pdf, 2004; 2012-09-10

9. Giraldo, L.F.G., *Cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 en aguas*. Revista Lasallista de Investigación, 2005. **Vol 2 N° 002:** p. [Online] <http://redalyc.uaemex.mx/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=69520205>; 2013-01-12

10. Garces, F., *Fotodegradación con TiO₂ del colorante rojo amaranto en aguas*. Revista Lasallista de Investigación, 2004. **Vol 1:** p. [Online]. <http://redalyc.uaemex.mx/pdf/695/69510202.pdf>; 2013-01-12.

11. Vilaseca, M.M., *Biodegradabilidad de efluentes textiles tratados con técnicas de oxidación electroquímica*. 2009: p. [Online]. <http://upcommons.upc.edu/revistes/bitstream/2099/2752/1/6BIODEGRADA BILIDAD2.pdf>; 2013-01-12

12. reactivos, C., *Repositorio digital de la Universidad Técnica del Norte Ecuador* p. <http://repositorio.utn.edu.ec/bitstream/123456789/631/4/capitulo4.pdf>; 2012-04-01

13. Cater, J.R.B.-S.R., *Aquatic and Surface Photochemistry*. 1994. **Crosby Editores. USA:** p. Pág 467-490.

14. Martínez, V.H.C., *Fotocatálisis y sus aplicaciones*. [Online] <http://www.cimav.edu.mx/blog/show/Fotocat%C3%A1lisis-y-sus-aplicaciones>, 2013.

15. Blanco Gálvez Julián, M.R.S., *Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea*. 2002. **Cyted:** p. Pág 51-75.

16. Narváez Leonardo, C.J.D., *Aplicación de la Fotocatálisis Heterogénea solar para la degradación de residuos farmacéuticos en efluentes líquidos*. Universidad de Cartagena, Facultad de Ingeniería., 2012.

17. Fenton, H.J.H., *Oxidation of tartaric acid in presence of iron*. Journal of Chemical Society, 1984. **Volumen 65:** p. Pág 899-910.

18. W.G Barb, B.J.H., *Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide*. Nature. **Volumen 163**: p. Pág 692-694.
19. Sirtori, C., *Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de farmacos en agua*. Universidad de Almería. Departamento de Hidrogeología y Química Analítica., 2010: p. Pág 62.
20. I. Arslan, I.A.B., *Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study*. ELSEVIER, 1999. **Volumen 43**: p. Pág 95-108.
21. Scott, J.P., *Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations*. Environmental Progress, 1995. **Vol 14 N° 2**: p. Pág 88-103.
22. Clemente, J.P., *APLICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (FOTOCATÁLISIS SOLAR) PARA TRATAMIENTO Y REUTILIZACIÓN DE EFLUENTES TEXTILES*. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA, Valencia España, 2008: p. pág 25-40.
23. Marco S. Lucas, J.A.P., *Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation*. ELSEVIER, 2005. **Volumen 71**: p. pág 236-244.
24. Ioannis K. Konstantinou*, T.A.A., *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review*. ELSEVIER, 2004. **Volumen 49**: p. Pág 1-14.
25. Jaramillo Páez C.A, G.T.O., *La Fotocatálisis: Aspectos Fundamentales para una buena Remoción de contaminates*. Revista Universidad de Caldas 2006: p. Pág 71-88.
26. Jurado, J.B., *Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton*. Universitat Politècnica de Catalunya. España, 2009: p. pág 1-152.

27. Silva, S.M., *Tratamiento de contaminantes orgánicos por foto-fenton con luz artificial* Universidad de Medellín . Revista de Ingenierías., 2009. [Online].<http://www.udem.edu.co/NR/rdonlyres/109C5E9C-F4A9-4488-B080-1F42895E5265/9258/vol8num15art4.pdf>; 2012-04-01.

28. Gabriela Castillo Morales, *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua., 2004. [Online] <http://idl-bnc.idrc.ca/dspace/bitstream/10625/26391/106/120928.pdf>; 2013-01-02.

29. BAUDO, R., *Ecotoxicological testing with Daphnia*. 1987. en **PETERS, R. H. y R. DE BERNARDI (Eds.) Daphnia**: p. Pág 461-482.

30. Sergio H. Valencia, J.M.M., Gloria M. Respeto, *Efecto del pH en la Degradación Fotocatalítica de Materia Orgánica Natural*. . La Serena, 2011. **Vol. 22 No 5**: p. Pág 1-5.

31. Pérez Pino O, L.J.F., *Ensayo de Artemia: Útil Herramienta de Trabajos para Ecotoxicólogos y Químicos de productos naturales*. Revista de Protección Vegetal, 2010. **Volumen 25**: p. Pág 1-5.

32. M. Muruganandham, M.S., *Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology*. ELSEVIER, 2004. **Volumen 63**: p. Pág 315-321.

33. Ioannis K. Konstantinou, T.A.A., *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review*. ELSEVIER, 2004. **Volumen 49**: p. Pág 1-14.

34. Enrique, R.G., *Química*. Reverte, 1985: p. Pág 244.

35. Castillo, J.M.C., *MINERALIZACIÓN DE COLORANTES POR FOTO-FENTON Y ENERGÍA SOLAR*. Universidad nacional de Mexico, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. [Online]. <http://www.bvsde.paho.org/bvsAIDIS/PuertoRico29/chacon.pdf>; 2014-06-23

36. Neamtu Mariana, S.L., Ayfer Yediler, *Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azodyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation*. ELSEVIER, 2002. **Volumen 53**: p. Pág 93-99.
37. Vujevic Dinko, N.K., *Modeling the mineralization and discoloration in colored systems by (US)Fe²⁺/H₂O₂/S₂O₈²⁻ processes: A proposed degradation pathway*. ELSEVIER, 2010. **Volumen 157**: p. Pág 35-44.