

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE UNA MEZCLA DE
COLORANTES RESIDUALES ORIGINADOS EN EL LABORATORIO DE
QUIMICA ORGANICA II DE LA ESCUELA DE QUIMICA DE LA
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS
HOMOGÉNEA (FOTO-FENTON) UTILIZANDO UN REACTOR SOLAR.**



Por:

Digzi Paulin Galvis Escalante

Laura Osorio Quintero

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

FACULTAD DE TECNOLOGÍAS

Pereira, 2015



EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE UNA MEZCLA DE COLORANTES RESIDUALES ORIGINADOS EN EL LABORATORIO DE QUIMICA ORGANICA II DE LA ESCUELA DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD TECNOLOGICA DE PEREIRA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (FOTO-FENTON) UTILIZANDO UN REACTOR SOLAR.

Por:

Digzi Paulin Galvis Escalante

Laura Osorio Quintero

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Tecnóloga Química.

Director:

Hoover Albeiro Valencia Sánchez

Doctor en Ciencias Químicas.

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

FACULTAD DE TECNOLOGÍAS

Pereira, 2015

Nota de aceptación:

Presidente del jurado

Jurado

Jurado

Pereira, Abril de 2016

CONTENIDO

1	INTRODUCCION	11
2	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	13
3	JUSTIFICACION.....	15
4	OBJETIVOS.....	17
4.1	OBJETIVO GENERAL:	17
4.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS:	17
5	MARCO DE REFERENCIA.....	18
5.1	MARCO CONCEPTUAL	18
5.1.1	COLORANTES:	18
5.1.2	PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PAO'S:.....	20
5.1.3	PROCESOS FOTOCATALÍTICOS BASADOS EN LUZ SOLAR:	21
5.1.4	FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (FOTO-FENTON):.....	21
5.1.5	PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTO-FENTON:.....	22
5.1.6	MEDICIONES QUÍMICAS:	23
5.1.7	ARTEMIA SALINA:	23
5.2	MARCO DE REFERENCIA	24
5.2.1	COLORANTES:	24
5.2.2	PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PAO'S.....	27
5.2.3	FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (FOTO-FENTON).....	29
5.2.4	ARTENIA SALINA	29
6	METODOLOGIA.....	31
6.1	RECOLECCION DE LOS RESIDUOS A DEGRADAR:	31
6.2	DETERMINACION DE LAS CONDICIONES INICIALES DE LA MUESTRA:.....	31
6.3	MAXIMO DE ABSORCION:	31
6.4	CUANTIFICACION:	32
6.5	PROCESOS DE DEGRADACION:	32
6.5.1	DETERMINACION DEL TIEMPO DE OPERACIÓN Y MAXIMA CONCENTRACION DE LA MEZCLA DE COLORANTES EN EL REACTOR ARTESANAL TIPO BACH (ETAPA # 1):	32
6.5.2	DETERMINACION DE LAS MEJORES CONDICIONES DE DEGRADACION DE LA MEZCLA DE COLORANTES (ETAPA # 2):.....	34
6.6	PROCESOS DE DEGRADACION EN UN REACTOR SOLAR:.....	35

6.7	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO):	35
6.8	ENSAYO DE TOXICIDAD CON <i>Artemia salina</i> :	37
6.8.1	INCUBACION DE LA <i>Artemia Salina</i> :	37
6.8.2	ANALISIS DE SOBREVIVENCIA DE LA <i>Artemia Salina</i> :	37
7	RESULTADOS	39
7.1	CONDICIONES INICIALES DE LA MUESTRA A TRATAR:	39
7.2	PROCESOS DE DEGRADACION EN UN REACTOR CON LAMPARA UV DE ONDA LARGA:	40
7.3	PROCESOS DE DEGRADACION EN UN REACTOR SOLAR:.....	46
7.4	DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO (DOQ)	50
7.5	ENSAYO DE TOXICIDAD CON <i>Artemia salina</i>	52
8	ANALISIS DE RESULTADOS	53
8.1	DETERMINACION DE LA CARGA CONTAMINANTE A DEGRADAR	53
8.2	DETERMINACION DE LAS CONCENTRACIONES IDEALES DE HIERRO Y PEROXIDO	53
8.3	COMPARACION ENTRE DEGRADACIONES CON LAMPARA UV Y DEGRADACIONES SOLARES	57
8.4	DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO (DOQ)	58
8.5	ENSAYO DE TOXICIDAD CON <i>Artemia salina</i>	58
9	CONCLUSIONES	59
10	RECOMENDACIONES	61
11	BIBLIOGRAFIA	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Grupos Cromoforos.	18
Tabla 2 Grupos Auxocromos.	18
Tabla 3 Tipos de contaminación según la clase de colorante.	25
Tabla 4 Métodos para el tratamiento de aguas contaminadas con residuos de colorantes.	27
Tabla 5 Variables de degradación en la etapa #1 de la investigación.	33
Tabla 6 Variables de degradación en la etapa #2 de la investigación.	34
Tabla 7 Variables de degradación en la etapa #3 de la investigación.	34
Tabla 8 Volumen de reactivos necesarios para la determinación de la DQO.	36
Tabla 9 Contenido de las cajas de Petri empleadas en los ensayos de toxicidad con Artemia salina.	37
Tabla 10 Parámetros iniciales de la muestra de colorantes residuales analizada.	39
Tabla 11 Disminución de la absorbancia para diferentes diluciones del colorante residual.	40
Tabla 12 Disminución de la absorbancia para diferentes diluciones del colorante residual " Datos normalizados".	41
Tabla 13 Porcentajes de degradación de las diferentes diluciones del colorante residual.	42
Tabla 14 Disminución de la absorbancia debida a variaciones en el contenido de Hierro.	43
Tabla 15 Porcentajes de degradación para diferentes concentraciones de Hierro.	44
Tabla 16 Disminución de la absorbancia debida a variaciones en el contenido de Peróxidos.	45
Tabla 17 Porcentajes de degradación para diferentes concentraciones de Peróxidos.	46
Tabla 18 Radiación solar medida durante las degradaciones solares	48
Tabla 19 Radiación solar promedio durante las degradaciones solares.	48

Tabla 20 Disminución de la absorbancia de la muestra durante el proceso de degradación solar.	49
Tabla 21 Volumen de reactivos necesarios para la determinación de la DQO.	50
Tabla 22 Disminución de la DQO de las muestras analizadas.	51
Tabla 23 Conteo de los nauplios de Artemia salina después de 24 horas.	52
Tabla 24 Análisis de varianza para los porcentajes de degradación- suma de cuadrados tipo III.	53
Tabla 25 Tabla de mínimos cuadrados para el porcentaje de degradación con un intervalo de confianza del 95%.	54
Tabla 26 Comparación de la disminución de absorbancias entre las degradaciones con luz UV y luz solar.	57

LISTA DE GRAFICAS

Grafica 1 Espectro de absorción de los colorantes analizados.	39
Grafica 2 Disminución de la absorbancia de diferentes diluciones del colorante residual.	41
Grafica 3 Disminución de la absorbancia de diferentes diluciones de colorante residual " Grafica normalizada"	42
Grafica 4 Disminución de la absorbancia de los colorantes residuales debida a variaciones en el contenido de Hierro.	44
Grafica 5 Disminución de la absorbancia de los colorantes residuales debida a variaciones en el contenido de Peróxidos.	45
Grafica 6 Radiación solar medida durante el proceso de degradación solar (26 de octubre de 2015).	49
Grafica 7 Radiación solar medida durante el proceso de degradación solar (29 de octubre de 2015).	49
Grafica 8 Radiación solar medida durante el proceso de degradación solar (30 de octubre de 2015).	49
Grafica 9 Disminución en la absorbancia de los colorantes residuales durante el proceso de degradación solar.	50
Grafica 10 Curva de calibración para la determinación de la DQO.	51
Grafica 11 Influencia del contenido de Hierro en el porcentaje de degradacion logrado.	55
Grafica 12 Influencia del contenido de Peróxidos en el porcentaje de degradación logrado.	56
Grafica 13 Comparación de la disminución de la absorbancia entre las degradaciones con luz UV y luz solar.	57

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1	Morfología de la Artemia salina.	24
Ilustración 2	Artemia salina adulta.	30
Ilustración 3	Condiciones iniciales de los colorantes residuales a analizar.	31
Ilustración 4	Reactor tipo batch con lámpara UV.	33
Ilustración 5	Montaje de degradación en un reactor tipo batch.	35
Ilustración 6	Equipos empleados en la determinación de la DQO.	36
Ilustración 7	Ensayo de toxicidad con Artemia salina.	38

RESUMEN

En la presente investigación se llevó a cabo el análisis de las condiciones óptimas para realizar la degradación Foto-Fenton de una muestra de colorantes residuales recolectados directamente del laboratorio de química orgánica II de la escuela de química de la Universidad Tecnológica de Pereira.

Se decidió utilizar un pH entre 2.8 y 3.0 para todas las degradaciones ya que, después de realizada una exhaustiva búsqueda bibliográfica y de algunos análisis preliminares se determinó que este es el pH requerido por el reactivo Fenton para su correcto funcionamiento. Además de esto también se fijó un tiempo prudencial de 2.5 horas para los procesos de degradación, tiempo comúnmente utilizado en las investigaciones consultadas.

Los procesos de degradación en un reactor con lámpara de luz UV de onda larga se dividieron en tres etapas:

Etapa #1: con concentraciones fijas de 30 ppm de Fe^{+3} y 500 ppm de H_2O_2 se obtuvo la mínima dilución que permitiera una degradación eficiente de la mezcla de colorantes.

Etapa#2: con la dilución obtenida en la etapa # 1 y una concentración fija de 500 ppm de H_2O_2 se determinó la concentración óptima de Fe^{+3} para el proceso de degradación.

Etapa #3: finalmente con los resultados obtenidos en las etapas preliminares se efectuaron variaciones en las concentraciones de H_2O_2 agregado para llevar a cabo el proceso Foto-Fenton.

Las condiciones óptimas de degradación en un reactor con lámpara obtenidas después de realizado el procedimiento anteriormente mencionado fueron: 12 ml de colorantes/ 100 ml de solución, 70 ppm de Fe^{+3} y 300 ppm de H_2O_2 . Empleando estos parámetros se obtuvo un porcentaje de degradación del 95.7 % y una disminución del DQO del 69 %.

Extrapolando las mismas condiciones a una degradación utilizando como fuente de radiación luz solar se obtuvo un porcentaje de degradación del 96.9 % y una disminución del DQO del 81 %.

Finalmente las aguas resultantes de los dos procesos de degradación fueron sometidas a un ensayo de toxicidad con *Artemia salina* obteniendo como resultado una tasa de sobrevivencia de las larvas del 100 % en ambos casos.

1 INTRODUCCION

El agua es un recurso vital necesario para todos los aspectos de la vida; en la actualidad uno de los mayores contaminantes de las fuentes hídricas se encuentra en los desechos de colorantes sintéticos; ya que, estos tintes son sustancias químicas no biodegradables. Se estima que anualmente se generan $7 * 10^5$ toneladas de estos compuestos alrededor del mundo, de los cuales cerca del 50% se desechan como aguas residuales en los ríos y mares. (Kuhad RC., 2004) (Robinson T., 2001), ocasionando el deterioro de ecosistemas, decrecimiento en la actividad fotosintética, además de problemas en la población humana.

Para remediar este problema las industrias y demás instituciones tienen implementados sistemas de tratamientos de agua residuales, en el pasado, estas plantas seguían métodos de tratamiento relativamente normalizados, debido a que las aguas residuales eran de origen urbano-doméstico, cuya composición no variaba notablemente. Los métodos tradicionales incluían grandes depósitos de hormigón donde se llevaba a cabo una sedimentación o aireación, operación de filtros percoladores, cloración, cribado y ocasionalmente otras operaciones.

Esta situación ha cambiado en la actualidad debido a la rápida industrialización y en consecuencia al vertimiento de sustancias altamente tóxicas y no biodegradables, como los anteriormente mencionados colorantes sintéticos. Por tal razón, el tratamiento de estas aguas lleva consigo la necesidad de implementar variados procesos y equipos para su tratamiento; requiriendo así modificaciones del enfoque tradicionales con el fin de lograr un tratamiento óptimo.

Debido a los retos que ha generado la industrialización, es de suma importancia empezar a considerar nuevas tecnologías, nuevos procesos y líneas de tratamiento. Es aquí donde se puede implementar los procesos avanzados de oxidación (PAO's). Entre los PAO's existentes aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar son de especial interés, debido a que minimiza la utilización de energía, disminuyendo de manera notoria el costo de su implementación a nivel industrial, ya que los requerimientos energéticos son suplidos por el sol. Estos procesos se encuentran divididos en dos grandes ramas, entre ellas, la fotocatalisis homogénea (Ibañez P. F., 2010).

Este proyecto, pretende utilizar la fotocatalisis homogénea con el fin de hallar las mejores condiciones de degradación de los residuos de colorantes generados en el

laboratorio de química orgánica II de la Universidad Tecnológica de Pereira, compuestos no biodegradables, y así comprobar que la fotocatalisis homogénea es una herramienta efectiva en este caso particular, teniendo en cuenta que la degradación tipo Foto-Fenton se han empleado para tratar una gran variedad de sustancias (Bigda R.J., 1995) y que, debido al amplio rango de compuestos que es capaz de degradar es una buena alternativa para el tratamiento de aguas residuales que por lo general poseen cargas contaminantes variadas.

2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los tintes o colorantes son sustancias químicas, ya sean naturales o sintéticas que absorben radiación en el espectro visible. Estos compuestos deben tener la capacidad de impartir color a fibras, sin verse afectados por factores como luz, agua o la acción de jabones (Singh- Rai H., 2005) por esta razón, los tintes sintéticos se diseñan con estructuras complejas que les confieren una alta resistencia, y como consecuencia los vuelve difíciles de eliminar con métodos convencionales (Rodríguez J., 2001).

Más de diez mil tipos de colorantes sintéticos son utilizados en diferentes procesos industriales, tales como la industria papelera, cosmética, farmacéutica y textil. Siendo esta última la mayor consumidora de colorantes a nivel mundial. Dependiendo del tipo de colorante utilizado, se estima que del 2 al 50% de estos compuestos se desechan como aguas residuales en los ríos y mares (Kuhad RC., 2004) ocasionando graves daños en los ecosistemas, ya que grandes concentraciones de estos compuestos en las fuentes hídricas provocan una disminución en la luminosidad de las aguas y como consecuencia un decrecimiento en la actividad fotosintética (Robinson T., 2001). Además, pueden ocasionar serias problemáticas en la salud pública, debido a que, se ha demostrado que ciertos colorantes pueden ser carcinogénicos y mutagénicos; igualmente, los productos de degradación de estos colorantes pueden resultar más perjudiciales que el compuesto original (Brown MA., 1993) (Gavril M., 2007).

La fotocatalisis homogénea es una herramienta efectiva que se ha empleado para tratar una gran variedad de sustancias (Bigda R.J., 1995) y que, debido al amplio rango de compuestos que es capaz de degradar es una buena alternativa para el tratamiento de aguas residuales que por lo general poseen cargas contaminantes variadas.

A nivel institucional se realizan varias prácticas de laboratorio en la asignatura química orgánica II, enfocadas tanto a la síntesis como a la tinción de fibras con colorantes sintéticos. En estas prácticas se generan cantidades considerables de residuos constituidos por varios tipos de colorantes, y como no existe a nivel institucional métodos de eliminación de esta clase de residuos, actualmente estos son almacenados y enviados a lugares especiales para su disposición final, lo cual genera costos adicionales a la institución. Por otro lugar, en ocasiones, pueden ser diluidos y arrojados en los desagües. Esta problemática genera el siguiente interrogante:

¿Es la Fotocatálisis Homogénea (Foto-Fenton) efectuada en un Reactor solar, un método eficiente para la degradación de una mezcla indefinida de colorantes presente en las aguas residuales recogidas del laboratorio de química orgánica II de la Escuela de Química en la Universidad Tecnológica de Pereira?

3 JUSTIFICACION

Las problemáticas ambientales han venido aumentando de manera acelerada alrededor del mundo, generando un crecimiento en la preocupación y conciencia acerca de los graves daños causados por la mala disposición de residuos, en especial los residuos no biodegradables. Algunos de estos residuos son reciclados o reutilizados con gran cantidad de fines, pero otros por ser considerados “peligrosos” o simplemente por no tener actualmente uso alguno, son arrojados directamente a los ríos y suelos; acumulándose en los ecosistemas y afectándolos de manera casi irremediable. Esta preocupación a nivel social ha generado, que en los últimos años los gobiernos alrededor del mundo, hayan decidido implementar políticas dirigidas a la regulación, prohibición y obligatoriedad de tratamientos previos a residuos considerados como peligrosos antes de llevarlos al sitio de su disposición final.

Los colorantes sintéticos son sustancias químicas no biodegradables de amplio uso, especialmente en la industria textil, y debido al notorio y preocupante impacto ambiental producido por el vertimiento de los residuos generados por el consumo anual de cerca de $7 * 10^5$ toneladas de colorantes alrededor del mundo (Robinson T., 2001) es indispensable abrir nuevas puertas a la investigación de alternativas eficientes y rentables que le permitan a la industria, a los laboratorios y centros de investigación, efectuar un eficiente tratamiento de sus residuos sin perjudicar sus actividades económicas.

Un área de investigación que puede cumplir con estos requisitos son los procesos avanzados de oxidación (PAO's). Entre los PAO's existentes aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar son de especial interés, ya que con estos se elimina el consumo de energía por la utilización de lámparas, disminuyendo notoriamente el costo de su implementación a nivel industrial debido a que los requerimientos energéticos son suplidos por el sol. Estos procesos se encuentran divididos en dos grandes ramas: la fotocatalisis heterogénea y la fotocatalisis homogénea (Ibañez P. F., 2010).

El objetivo de este estudio es encontrar las condiciones óptimas, que permitan lograr la mayor eficiencia posible en el proceso de degradación de una mezcla de colorantes obtenida del laboratorio de Química Orgánica II de la escuela de química de la Universidad Tecnológica de Pereira. Se espera que al demostrar la efectividad de la técnica, y que al utilizar el sol como fuente de energía, disminuya de manera considerable el costo de su tratamiento, y que en un futuro, la degradación de colorantes por fotocatalisis homogénea (Foto- Fenton) sea empleada a nivel industrial he institucional para disminuir los daños



producidos en los ecosistemas y poblaciones circundantes a los sitios donde se lleva a cabo este tipo de actividades.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL:

- Evaluar y encontrar las condiciones óptimas de degradación de una mezcla de colorantes residuales originados en el laboratorio de química orgánica II de la escuela de química de la Universidad Tecnológica de Pereira mediante fotocátalisis homogénea (Foto-Fenton) utilizando un reactor solar.

4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- Determinar la carga de contaminante a degradar por medio de la medición de la DQO para los ensayos de degradación, usando un reactor con lámpara.
- Determinar la relación peróxido de hidrogeno/ hierro ideales para efectuar degradaciones en un reactor de lámpara.
- Explorar las condiciones ideales de carga y reactivo Fenton, así como determinar la eficiencia de la degradación de una mezcla de colorantes en un reactor solar.
- Establecer la toxicidad de las aguas residuales resultantes de la degradación por medio de ensayos biológicos.

5 MARCO DE REFERENCIA.

5.1 MARCO CONCEPTUAL

5.1.1 COLORANTES:

Los tintes o colorantes son sustancias químicas, ya sean naturales o sintéticas que absorben radiación en el espectro visible. Estos compuestos tienen la capacidad de impartir color a las fibras, sin verse afectados por diferentes factores (Singh- Rai H., 2005). La capacidad de impartir color de estas moléculas orgánicas se debe a la presencia de ciertos grupos estructurales denominados *cromóforos*, grupos insaturados capaces de absorber radiación en el espectro visible, y grupos *auxocromos* los cuales intensifican el color cuando están presentes grupos *cromóforos*. Estos últimos se clasifican en tres clases, aquellos que son fuertemente electrófilos, los sustractores de electrones y los que pueden actuar como ambos (Smith L.O., 1972).

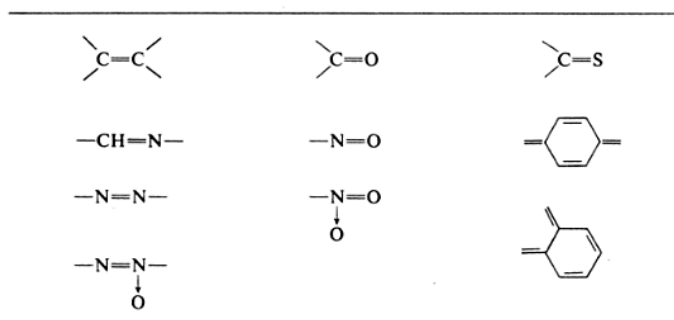


Tabla 1 Grupos Cromóforos.






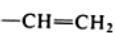


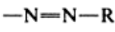




Fuentes de electrones	Sustractores de electrones	Ambielectrónicos
		
		
		
		
		

Tabla 2 Grupos Auxocromos.

Los colorantes pueden clasificarse de dos maneras. Ya sea por la constitución química de los cromóforos, o por los métodos de aplicación empleados. La primera clasificación, utilizada principalmente en el área de la química incluye las siguientes clases:

- **Colorantes diazoicos:** esta clase comprende el grupo de mayor importancia en la industria de los colorantes. La característica principal de estos compuestos es que poseen uno o más grupos diazo ($-N = N -$) como cromóforos en su estructura.
- **Colorantes nitrosos:** son aquellos colorantes que poseen un grupo nitro incorporado en su estructura. Uno de los nitrocolorantes más antiguos es el nitrofenol o ácido pícrico.
- **Colorantes trifenilmetano:** es fácil identificarlos porque todos tienen como característica común un átomo de carbono enlazado a dos anillos bencénicos y a una estructura *p*-quinoide.
- **Colorantes antraquinónicos:** estos colorantes poseen una estructura *p*-quinoide a la vez que otros anillos bencénicos en una molécula con ciclos condensados. Un ejemplo de este grupo es la alizarina (Linstromberg W.W., 1979).

La segunda forma de clasificación de colorantes es más generalizada en la industria, ya que los tintes se agrupan según su método de fijación y comprende los siguientes grupos:

- **Colorantes directos:** son aquellos que se unen a la fibra mediante una reacción química. Se dividen en colorantes ácidos (interactúan con la fibra por intercambio iónico) y básicos (interactúan mediante intercambio catiónico).
- **Colorantes al mordiente:** estos colorantes no tienen la capacidad de teñir las fibras por sí solos, así que necesitan metales como el Cr, Cu, Fe y Al como intermediarios fibra- colorante para efectuar una correcta tinción.
- **Colorantes a la tina:** son compuestos insolubles que suelen tener grupos ceto en su estructura, que deben ser reducidos a grupos hidroxilo para ser depositados en las fibras. A este grupo pertenecen los colorantes antraquinónicos.
- **Colorantes reactivos:** son compuestos con grupos electrolíticos capaces de reaccionar con el sustrato formando enlaces covalentes (Oxford University., 1999).

5.1.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PAO'S:

Los procesos avanzados de oxidación pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces, generando radicales orgánicos libres ($\text{R}\bullet$) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno, formando un peroxiradical, e iniciándose una serie de reacciones que generan degradación en las moléculas orgánicas (Restrepo I., 2007) .

Algunas PAO's, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Domènech X, 2002)

Los procesos fotoquímicos se pueden realizar utilizando diferentes métodos para producir los radicales necesarios en el proceso de degradación, los más conocidos hasta el momento son:

- Oxidación en agua sub/y supercrítica
- Procesos fotoquímicos
- Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UV- V)
- UV/peróxido de hidrógeno (UV/O₃)
- Foto-Fenton y relacionadas
- Fotocatalisis heterogénea

Las ventajas de este tipo de procesos son:

- La capacidad para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones inorgánicos.
- Reactividad no selectiva con una inmensa mayoría de compuestos orgánicos. Hecho especialmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos procedentes de los contaminantes originales, que pueden generarse mediante otros métodos que no consiguen la oxidación hasta sus últimas consecuencias
- Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.

- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración) (Ibañez P. F., 2010).

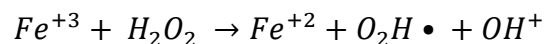
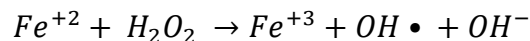
5.1.3 PROCESOS FOTOCATALÍTICOS BASADOS EN LUZ SOLAR:

Se define la fotocatalisis solar como la aceleración de una foto reacción química mediante la presencia de un catalizador. En este proceso la luz y el catalizador son elementos necesarios (Ibañez P. F., 2010).

5.1.4 FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (FOTO-FENTON):

Uno de los PAO's que se ha desarrollado con buenas perspectivas es el proceso Foto-Fenton. Mediante la absorción de la energía solar por medio de sales hierro y en presencia de peróxido de hidrógeno, se inicia la generación de radicales OH•, especie capaz de oxidar la materia orgánica disuelta en el agua a tratar.

La adición de sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno, conocida como reactivo Fenton, es uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilo, resultando así uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácido (pH 3-5). El hierro puede ser añadido como sal ferrosa o férrica, siguiendo las siguientes reacciones:



Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable. En concreto, los radicales hidroxilo reaccionan con compuestos orgánicos, generando radicales orgánicos (C-centrados) que aceleran el grado de oxidación.

El agente responsable de la oxidación en el proceso Fenton es el radical hidroxilo (•OH). Este radical libre es en extremo reactivo y se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido (Kitis M., 1999)

Teóricamente, la relación estequiométrica molar H₂O₂/substrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el HO•. La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción.

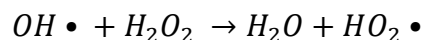
En el laboratorio, el agregado del metal se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de éstas se vuelve prohibitivamente caro, y normalmente se usa $Fe_2(NH_4)_2SO_4$, que contiene 20% de hierro activo (Domènech X, 2002).

Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido en el tratamiento de aguas industriales, suelos y lixiviados. El reactivo Fenton trata con éxito compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas (2,4-D y 2,4,5-T) y plaguicidas (Domènech X, 2002). Y, aunque este compuesto es un potente e indiscriminado agente oxidante, existen especies resistentes al mismo como los alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano, cloroformo, n-parafinas y ácidos carboxílicos de cadena corta (maleico, oxálico, acético, malónico) (Gómez L. e. a., 2000).

5.1.5 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTO-FENTON:

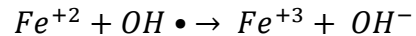
Efecto del pH: Los procesos Fenton y foto-Fenton, tienen una actividad catalítica máxima a un pH entre 2,5 y 3 aproximadamente, donde el Fe(III) existe en solución mayoritariamente como $Fe(OH)^{2+}(H_2O)_5$. A pH altos, la velocidad disminuye considerablemente debido a la precipitación de hierro en forma $Fe(OH)_3$. A pH excesivamente bajo ($pH < 2$), se lleva a cabo la formación de $Fe(OOH)^{2+}$, el cual reacciona muy lentamente con el H_2O_2 obstaculizando la generación de radicales hidroxilo. Además, disminuye el coeficiente de absorción de los complejos de hierro. El pH influye también en la generación de radicales hidroxilo y por ello, en la eficiencia de la oxidación. [(Neyes E., 2003) (Pignatello J.J., 2006) (J., 2007. Tesis doctoral)].

- **Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno:** La dosis de peróxido de hidrogeno influye fundamentalmente sobre la eficacia del proceso; la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de peróxido de hidrógeno, debido a la mayor producción de radicales hidroxilo. No obstante, a partir de una determinada cantidad de H_2O_2 , la velocidad de la reacción puede verse negativamente afectada, debido posiblemente a la auto-descomposición del H_2O_2 en oxígeno y agua, por recombinación con radicales hidroxilo.



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

- **Efecto de la cantidad de sal de hierro:** La concentración de hierro a diferencia de la concentración del peróxido de hidrogeno afecta la cinética de la reacción; La velocidad de degradación aumenta con la cantidad de sal empleada, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción. (Clemente J. P.)



- **Efecto de la temperatura:** La reacción de oxidación Fenton es endotérmica. La velocidad de reacción aumenta con el incremento de la temperatura (Zhang H., 2005). El rango recomendable de temperatura es entre 25 y 45°C, debido a que, si se sobrepasan los 50 °C, se presenta una descomposición acelerada del peróxido de hidrogeno en oxígeno y agua; y la precipitación de hierro en forma de hidróxido debido su constante de solubilidad disminuye. (Pérez M., 2001)

5.1.6 MEDICIONES QUÍMICAS:

Para un adecuado seguimiento del proceso fotocatalítico se utilizará como herramienta química la demanda química de oxígeno:

- **Demanda química de oxígeno (DQO):**
Es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra. Su determinación se basa en la oxidación enérgica de la materia orgánica e inorgánica que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido con una solución valorada de dicromato de potasio. Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación seriada de DQO es una herramienta útil de seguimiento del proceso.

5.1.7 ARTEMIA SALINA:

Artemia salina es un crustáceo de cuerpo delgado y alargado cubierto por un caparazón blando. Su longitud y aspecto son variables según la población que se considere y según la salinidad y otras características físico-químicas del medio en que viven. Su tamaño oscila entre 7 y 12 mm de longitud, aunque puede alcanzar los 17-20 mm (Sarabia Álvarez R., 2002).

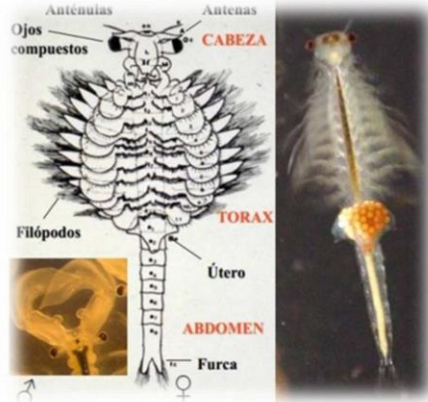


Ilustración 1 Morfología de la Artemia salina.

Este camarón es un organismo de gran movilidad, de aspecto translúcido y brillante, de colores que van de casi transparente a rojo intenso (lo cual depende de su alimentación y grado de oxigenación en el agua), además, tiene dos tipos de reproducción: la ovovivípara, cuando el embrión se desarrolla dentro de la madre y nace la larva o nauplio y la ovípara, cuando por no tener todas las condiciones favorables, la hembra expulsa huevecillos o quistes que protegen al embrión con una cubierta llamada corio, capaz de hidratarse y deshidratarse (Suarez P.L., 2013).

5.2 MARCO DE REFERENCIA

5.2.1 COLORANTES:

En la actualidad los colorantes son sustancias químicas de amplia utilización alrededor del mundo, con un consumo anual de cerca de $7 * 10^5$ toneladas (Robinson T., 2001), una gran proporción de estos tintes son empleados en procesos industriales, especialmente en la industria cosmética, papelera, de alimentos, farmacéutica y textil. Se estima que del 2 al 50% de los colorantes utilizados se desechan como aguas residuales en los ríos y mares (Kuhad RC., 2004).

Una gran cantidad de los más de diez mil tipos de colorantes utilizados en la industria no son directamente tóxicos para los organismos vivos; sin embargo, estos efluentes poseen una alta capacidad de bioacumulación y una baja velocidad de despolimerización, permitiendo que a largo plazo se acumulen en los ecosistemas provocando una disminución del poder absorbente del agua y por ende, un decrecimiento en la actividad fotosintética (Rodríguez S., 2006) (Robinson T., 2001) . Además de provocar desequilibrios ecológicos

graves, algunos colorantes están en la capacidad de generar problemáticas ambientales y de salud pública, al poseer grupos como la bencidina y aminas aromáticas que son liberadas en los procesos naturales de degradación (Brown MA., 1993) (Gavril M., 2007). Estas sustancias son consideradas cancerígenas y mutagenéticas por la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU (Gavril M., 2007).

Dependiendo de su composición química, los colorantes pueden causar más o menos daño en los ecosistemas, por ejemplo; los colorantes directos y reactivos son menos tóxicos, pero producen un aporte elevado de color a los efluentes. Asimismo, incorporan sales naturales y de cobre que son usados como agentes de fijación catiónica. Por otro lado, los colorantes sulfurosos y a la tina son más nocivos, pero se depositan en forma insoluble, además, se utiliza hidrosulfuro para su aplicación, lo que puede liberar iones sulfato en el ambiente (De la Guardia M., 1974).

Principales clases de colorantes	Tipo de contaminante
Colorantes directos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sal 2. Colorante no fijado (5-30%) 3. Sales de cobre, agentes de fijación catiónicos.
Colorantes reactivos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sal, álcali. 2. Colorante no fijado (10-40%)
Colorantes tina	<ol style="list-style-type: none"> 1. Álcali, agentes oxidantes. 2. Agentes reductores.
Colorantes sulfurosos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Álcali, agentes oxidantes. 2. Agentes reductores. 3. Colorante no fijado (20-40%)

Tabla 3 Tipos de contaminación según la clase de colorante.

Por lo regular los colorantes sintéticos tienen gran persistencia en el ambiente y los métodos de tratamiento clásicos no son útiles en su remoción, debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos, además de que las técnicas empleadas en la actualidad no se aplican para una amplia variedad de colorantes y no resuelven el problema de la decoloración (Kuhad RC., 2004).

En la siguiente tabla se mencionarán los métodos de tratamiento de aguas contaminadas con residuos de colorantes disponibles en la actualidad:

Tipo de método	Método	Ventajas	Desventajas
Físico	Absorción	Remueve eficientemente varios colorantes. Como alternativas se han usado sílica y recientemente materiales celulósicos obtenidos de residuos agroindustriales (maíz cebada, etc.). Además de su eficiencia, es una tecnología económicamente atractiva.	Algunos de los materiales utilizados, como el carbón activado, tienen costos elevados y pérdidas en la regeneración. Por otro lado, los materiales menos costosos como las virutas de madera, requieren más tiempo de contacto y generan residuos.
	Filtración por membrana	Se utiliza para remover colorantes que se encuentran en bajas concentraciones. Es un sistema resistente a temperatura y ataques microbianos.	Tiene altos costos. Es ineficiente para la remoción de sólidos disueltos, por lo que son necesarios los tratamientos adicionales.
	Intercambio iónico	Es un método muy efectivo para remover colorantes catiónicos y aniónicos. No hay mucha pérdida en la regeneración de los solventes.	Los solventes orgánicos utilizados son caros. Sólo tiene aplicaciones específicas.
Químico	Electroquímico	Es un proceso relativamente nuevo que tiene una eficiente remoción de colorantes y la degradación de contaminantes sin generar subproductos tóxicos o lodos.	Los costos de la electricidad son altos.
	Oxidación	Es uno de los métodos más usados. Involucra el rompimiento de los anillos aromáticos. La oxidación con el reactivo de Fenton es un método adecuado para el tratamiento de aguas residuales resistentes a un tratamiento biológico, sin embargo, se forman lodos. El hipoclorito de sodio (NaOCl) al igual que el ozono, son efectivos en el rompimiento de enlaces azo.	El reactivo de Fenton tiene como desventaja la formación de lodos. El uso de hipoclorito de sodio (NaOCl) genera subproductos tóxicos y carcinógenos. El ozono no resulta tan eficiente en oxidación de colorantes dispersos.
	Fotoquímico	Se puede utilizar para degradar moléculas orgánicas en CO ₂ y agua, ya sea en lote o en un sistema continuo con cortos tiempos de exposición. No se generan lodos.	Se pueden generar subproductos como halogenuros, metales, ácidos y aldehídos. Sólo es efectivo si las concentraciones de colorantes son bajas. Presenta altos costos.
	Coagulación	Presenta buena eficiencia de remoción, se realiza en un periodo	Se obtienen resultados pobres con colorantes ácidos y hay un alto

		corto de tiempo y tiene bajos costos de inversión.	costo de disposición por los volúmenes de lodos que resultan de este método.
Biológico	Bioabsorción	La biomasa microbiana puede usarse para absorber y remover colorantes de las aguas residuales. El proceso de absorción puede ir acompañado de una biodegradación.	Este método aún está en etapa de investigación, por lo que no se ha utilizado para tratar grandes volúmenes de agua. También ocasiona problemas en cuanto a la disposición de la biomasa con los colorantes adsorbidos.
	Biodegradación	Se han aislado microorganismos con la capacidad de degradar diversos colorantes. Se han utilizado consorcios mixtos en sistemas combinados aeróbicos/anaeróbicos para remover colorantes, así como sistemas con células inmovilizadas.	Es necesaria más información fisiológica y genética. Se requiere una larga fase de aclimatación y se presenta resistencia a compuestos recalcitrantes.
	Enzimático	Las preparaciones de lactasas y peroxidasas ofrecen un método para la decoloración de aguas residuales. Requiere tiempos cortos de contacto. Es muy eficiente para ciertos compuestos.	Es necesario un mayor análisis sobre los subproductos que se generan, estudios de escalamiento y una evaluación económica para poder aplicarse comercialmente. El aislamiento y purificación de las enzimas es difícil. Las enzimas se ven afectadas por un gran número de variables presentes en el agua residual.

Tabla 4 Métodos para el tratamiento de aguas contaminadas con residuos de colorantes.

Tabla tomada de: “*Biotecnología Aplicada A La Degradación De Colorantes De La Industria Textil*” (Cortazar A., 2012)

5.2.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PAO'S

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o no producen agua con las características necesarias para el uso exterior del efluente

tratado. En estos casos, cada vez es más frecuente el uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAO's o PAO's) (Aznate L.A., 2013).

Hasta la fecha, Se han utilizado diferentes procesos avanzados de oxidación para la degradación química de los colorantes, especialmente ozono, ozono combinado con radiación UV, peróxido de hidrógeno/UV y fotocatalisis heterogénea; así como tratamientos combinados de fotocatalisis y oxidación electrolítica. La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos (Domènech X, 2002).

En muchos de los casos, la aplicación de algunas de estas metodologías ha resultado en la exitosa disminución de la concentración del colorante en los efluentes tratados.

Perkowski y colaboradores, por ejemplo, utilizaron ozono para oxidar un efluente que contenía dos colorantes de tipo azo y uno del tipo antraquinona. La remoción de color alcanzó el 93 % después de 120 minutos de tratamiento, mientras que la disminución de la carga orgánica (COT) no superó el 22 %. El tratamiento biológico del efluente decolorado de esta forma, redujo la DQO en un 43 % adicional. Arslan y colaboradores, utilizaron O_3 , H_2O_2/O_3 y H_2O_2/UV , en el tratamiento de un efluente que contenía 6 colorantes reactivos, y observaron que el ozono remueve más rápidamente el color de la solución, mientras que la carga orgánica es removida más eficientemente por H_2O_2/UV . Gregor estudió la eficiencia de los sistemas O_3 , H_2O_2/O_3 y H_2O_2/UV para tratar 4 efluentes que contenían mezclas de colorantes tipo ácido, complejo metálico y disperso. Los mejores resultados obtenidos muestran que el sistema O_3/UV elimina el 78 % del color y el 74 % de la DQO en 15 minutos, mientras que el empleo de H_2O_2/UV alcanza eliminaciones de 94 % tanto en color como en DQO en el mismo tiempo de tratamiento. La combinación con una etapa biológica posterior conduce a una decoloración total de la solución y a una reducción del 97 % de la carga orgánica. Balanosky y colaboradores inmovilizaron hierro en membranas de nafión para aplicar el proceso de Fenton y foto-Fenton, sin necesidad de acidificar los efluentes textiles, y lograron reducir el COT de 110 a 50 ppm en un día de tratamiento (Mansilla H. D., 2001).

Las TAOs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnología en el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, H_2O_2/UV , UV/O_3 , $H_2O_2/UV/O_3$, $UV/Fenton$ y UV/TiO_2 en la actualidad se encuentran parcialmente comercializadas (Domènech X, 2002), mientras que muchos otros métodos aún se encuentran en su fase experimental

5.2.3 FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (FOTO-FENTON)

Entre los diferentes PAOs disponibles, los procesos Fenton y Foto-Fenton son considerados los más prometedores debido a su elevada eficacia y bajo costo en la remediación de aguas contaminadas con compuestos tóxicos y/o no biodegradables [Bauer et al. 1997]. Se ha demostrado que el proceso Fenton resulta efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído (Bigda R.J., 1995). Además, es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO. También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pre tratamiento de compuestos no biodegradables (Domènech X, 2002). Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos se encuentran la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano, cloroformo) y ácidos carboxílicos de cadena corta (ácido maleico, oxálico, acético y malónico) (Gómez L. e. a., 2000).

Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno, no se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo, además el diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de Fe(II) y H₂O₂, es decir, necesita una alta concentración de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para el atrapamiento de HO•. A pH > 5 se genera Fe (III) particulado. Si bien, se generan así lodos que obligan a su posterior gestión, es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente (Domènech X, 2002).

El proceso Fenton trata la carga contaminante con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (reactivo Fenton), a presión atmosférica, temperatura entre 20 y 40 °C y en condiciones ácidas (Martínez y López 2001).

5.2.4 ARTENIA SALINA

El bioensayo de letalidad frente *Artemia salina* es uno de los biomodelos más utilizados en las etapas preliminares de la investigación fitoquímica. El procedimiento consiste en exponer a nauplios de *Artemia salina* al compuesto que se desea analizar, para determinar

valores de concentración letal 50 (CL50), o porcentaje de mortalidad que produce una sustancia, expresados en g/ml (Martinez C., 1999).



Ilustración 2 Artemia salina adulta.

La *Artemia* es, hasta la fecha, el único género animal en todo el mundo cuyo estado criptobiótico (quistes) está disponible comercialmente de manera continua, como fuente de alimentos para peces y crustáceos en acuicultura. Esto ha constituido un elemento clave en su utilización en ensayos biológicos.

Por razones prácticas, las especies con un estado criptobiótico, durante su ciclo de vida son más adecuadas para el desarrollo de un bioensayo estándar. La disponibilidad permanente de huevos (quistes) a partir de los cuales pueden ser obtenidas las larvas ofrece las siguientes ventajas:

- No es necesario mantener una colonia viva permanentemente.
- Las pruebas pueden realizarse dónde y cuándo sea necesario.
- Se dispone siempre de un número suficiente de individuos de la misma edad y condición fisiológica.
- Es una alternativa económica y con disponibilidad continua (Perez O., 2010).

6 METODOLOGIA

6.1 RECOLECCION DE LOS RESIDUOS A DEGRADAR:

Después de finalizada cada una de las prácticas de síntesis de colorantes y tinción de fibras de la asignatura Química Orgánica II de la escuela de Química de la Universidad Tecnológica de Pereira, los residuos son depositados en un recipiente de plástico y almacenados en un lugar fresco.

6.2 DETERMINACION DE LAS CONDICIONES INICIALES DE LA MUESTRA:

Antes de dar inicio a los procesos de degradación, se evaluaron las características iniciales de la muestra a tratar, estas mediciones son necesarias para medir el porcentaje de degradación logrado con esta técnica. Los parámetros evaluados fueron: pH, demanda química de oxígeno, y absorbancia.



Ilustración 3 Condiciones iniciales de los colorantes residuales a analizar.

6.3 MAXIMO DE ABSORCION:

Para hallar el espectro de absorción de la muestra, se diluyeron 2 ml de la misma en 100 ml de agua destilada, se ajustó el pH a 3.0 y se le realizó un barrido espectral entre 300-700 nm en un espectrofotómetro UV (SHIMADZU UV-1700 PharmaSpect). Se seleccionó la longitud de onda con el pico más representativo, la cual fue a los 357 nm.

Además del barrido espectral realizado en el espectrofotómetro UV (SHIMADZU UV-1700 PharmaSpect), este resultado se verificó manualmente en un espectrofotómetro Uvi

Light SCHOTT, obteniendo una curva con el mismo pico máximo de absorción a los 357 nm y con una absorbancia de 1.048.

6.4 CUANTIFICACION:

El estudio de la degradación se llevó a cabo mediante espectroscopia UV realizando el siguiente procedimiento:

Se ingresó a la pantalla de cuantificación del espectrofotómetro, se eligió la longitud de onda de operación (hallada anteriormente) y se ajustó el cero de absorbancia con agua destilada como blanco. Para cada una de las pruebas se tomaron alicuotas de 0.5 mL de muestra a la cual se le realizó la dilución correspondiente para depositar en una celda de cuarzo y efectuar mediciones cada 10 minutos, el mismo proceso se llevó a cabo durante 2 horas y media. Finalmente se tabularon los datos de las absorbancias obtenidas, se realizó el respectivo tratamiento matemático en Microsoft Office 2010 para determinar el porcentaje de degradación.

6.5 PROCESOS DE DEGRADACION:

Los procesos de degradación en un reactor con lámpara se dividieron en tres etapas:

Etapa #1: con concentraciones fijas de 30 ppm de Fe^{+3} y 500 ppm de H_2O_2 se halló de la mínima dilución que permitiera una degradación eficiente de la mezcla de colorantes y el tiempo requerido.

Etapa#2: con la dilución obtenida en la etapa # 1 y una concentración fija de 500 ppm de H_2O_2 se determinó la concentración óptima de Fe^{+3} para el proceso de degradación.

Etapa #3: finalmente con los resultados obtenidos en las etapas preliminares se efectuaron variaciones en las concentraciones de H_2O_2 agregado para llevar a cabo el proceso Foto-Fenton.

6.5.1 DETERMINACION DEL TIEMPO DE OPERACIÓN Y MAXIMA CONCENTRACION DE LA MEZCLA DE COLORANTES EN EL REACTOR ARTESANAL TIPO BACH (ETAPA # 1):

Se decidió utilizar un pH entre 2.8 y 3.0 para todas las degradaciones ya que, después de realizada una exhaustiva búsqueda bibliográfica y de algunos análisis preliminares se determinó que este es el pH requerido por el reactivo Fenton para su correcto funcionamiento. Además, se fijó un tiempo prudencial de 2.5 horas para los procesos de degradación, tiempo comúnmente utilizado en las investigaciones consultadas

Además de lo anteriormente mencionado se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

Al azar, se eligieron las condiciones de concentraciones fijas de 30 ppm de Fe^{+3} y 500 ppm de H_2O_2 y variando la concentración de colorantes para realizar las degradaciones en el reactor tipo batch en presencia de radiación UV. En un beaker de 400 mL se tomaron diferentes cantidades de la mezcla de colorantes completando con agua hasta llegar a 100 mL, se ajustó el pH a 3, tomo una alícuota de 0.5 mL y se realizó el proceso de cuantificación mencionado en el numeral anterior, posteriormente se sometió a radiación UV en el reactor utilizando una lámpara de luz negra de 15 W, se tomaron muestras cada 10 minutos hasta terminado el tiempo planeado anteriormente; de esta manera se halló la mínima dilución que permitiera una degradación eficiente de la mezcla de colorantes.

Muestra	Colorante (ml)	H_2O_2 (ppm)	Fe (ppm)
1	2	500	30
2	4	500	30
3	6	500	30
4	8	500	30
5	10	500	30
6	12	500	30
7	14	500	30

Tabla 5 Variables de degradación en la etapa #1 de la investigación.



Ilustración 4 Reactor tipo batch con lámpara UV.

6.5.2 DETERMINACION DE LAS MEJORES CONDICIONES DE DEGRADACION DE LA MEZCLA DE COLORANTES (ETAPA # 2):

Con base a la metodología descrita en el numeral anterior para la determinación de la concentración de colorantes, se realizaron ensayos con una concentración fija de 500 ppm de H_2O_2 con el fin de encontrar la concentración óptima de Fe^{+3} para el proceso de degradación.

Para determinar los porcentajes de degradación, se tomaron dos absorbancias principales: La primera, al momento de preparar la solución de colorantes con pH ajustado, Fe^{+3} y H_2O_2 y la segunda después de transcurridas las 2 horas y media en el reactor con agitación y radiación UV.

Muestra	Colorante (mL)	H_2O_2 (ppm)	Fe (ppm)
1	12	500	20
2	12	500	30
3	12	500	50
4	12	500	70

Tabla 6 Variables de degradación en la etapa #2 de la investigación.

Finalmente, con los resultados obtenidos en las etapas preliminares se efectuaron variaciones en las concentraciones de H_2O_2 agregado para llevar a cabo el proceso Foto-Fenton, realizando los mismos procedimientos al momento de preparar las soluciones y sus respectivas mediciones, al igual que el porcentaje de degradación de cada una.

Muestra	Colorante (mL)	H_2O_2 (ppm)	Fe (ppm)
1	12	200	70
2	12	300	70
3	12	400	70
4	12	500	70

Tabla 7 Variables de degradación en la etapa #3 de la investigación.



Ilustración 5 Montaje de degradación en un reactor tipo batch.

6.6 PROCESOS DE DEGRADACION EN UN REACTOR SOLAR:

Después de determinadas las condiciones ideales de degradación (pH 3, 300 ppm H_2O_2 y 70 ppm Fe) utilizando un reactor con una fuente constante de radiación. A 88 mL de agua se le adicionaron 12 mL de los desechos de colorantes obtenidos en el laboratorio de química orgánica II y se ajustó la mezcla a las condiciones anteriormente mencionadas.

Se adicionó la mezcla en un beaker de 400 mL, se ubicó sobre un agitador magnético y se acomodó el montaje en un sitio con acceso directo al sol. Se tomaron alícuotas cada 10 minutos desde el momento en que se realizó el montaje hasta finalizar un tiempo de dos horas y media de degradación. La cuantificación se llevó a cabo siguiendo el procedimiento del numeral 6.4, para observar la velocidad de degradación bajo una fuente de radiación natural.

Los procesos de degradación se llevaron a cabo en el edificio 6 de la universidad tecnológica de Pereira en el mes de octubre de 2015, los ensayos se realizaron entre las 10:30 am y 1:00pm. En este intervalo de tiempo la radiación solar promedio oscilo entre 460,000 – 661,000 W/m^2 .

6.7 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO):

Para realizar la determinación de la demanda química de oxígeno de la muestra original y las degradaciones realizadas, se prepararon 250 ml de cada una de los reactivos necesarios (**a.** solución digestora, **b.** solución catalizadora y **c.** solución estándar de hidrofталato de

potasio.); posteriormente, se realizó una curva de calibración empleando soluciones estándar de hidrotalato de potasio con valores de DQO teóricos de 0, 200, 400, 600, 800 y 1000 mg de O₂ / L de solución y posteriormente se llevó a cabo la digestión de cada una de las muestras utilizando en cada tubo de digestión los siguientes volúmenes de reactivos.

Muestra	sln digestora	sln catalizadora	volumen final
2,5 ml	1,5 ml	3,5 ml	7,5 ml

Tabla 8 Volumen de reactivos necesarios para la determinación de la DQO.

Finalizada la digestión se procedió a realizar las mediciones de cada uno de los patrones y muestras a 600 nm con un espectrofotómetro UV-Vis Schott.



Ilustración 6 Equipos empleados en la determinación de la DQO.

6.8 ENSAYO DE TOXICIDAD CON *Artemia salina*:

Como acercamiento a la determinación de la toxicidad de los desechos sobre la biota marina, se realizó el siguiente procedimiento empleando como especie la *Artemia Salina* en estado larvario:

6.8.1 INCUBACION DE LA *Artemia Salina*:

Se adecuo un recipiente de plástico y se dividió en dos secciones con el mismo material, se preparó una solución al 3.7 % de sal marina, se filtró y se adiciono al recipiente de plástico; finalmente se adicionaron 40 mg de huevos de *Artemia Salina* y se llevó el recipiente a una estufa a 32 °C permitiendo el transcurso de 24 horas para la eclosión de las larvas.

6.8.2 ANALISIS DE SOBREVIVENCIA DE LA *Artemia Salina*:

Los *Nauplios* o larvas eclosionadas de la *Artemia Salina* se extrajeron con ayuda de una pipeta pasteur y un estereoscopio.

Del recipiente de plástico se tomaron 150 *Nauplios* y se distribuyeron en grupos de 10 en cada una de las siguientes muestras por triplicado: en la solución madre de colorante, en la solución degradada en el reactor artesanal tipo Batch, en la solución degradada en el reactor solar, en el control positivo el cual consiste en 4 mL de metanol y 1 ml de agua marina para confirmar la mortalidad de los *Nauplios* y finalmente en 5 mL de blanco (solución salina).

Blanco	Caja de Petri 1	Caja de Petri 2	Caja de Petri 3	5 mL de solución salina
Solución de Metanol	Caja de Petri 1	Caja de Petri 2	Caja de Petri 3	1 mL de solución salina + 4 mL de metanol
Solución madre del colorante (muestra 1)	Caja de Petri 1	Caja de Petri 2	Caja de Petri 3	1 mL de solución salina + 4 mL de la muestra 1
Solución degradada en el reactor artesanal tipo Bach (muestra 2)	Caja de Petri 1	Caja de Petri 2	Caja de Petri 3	1 mL de solución salina + 4 mL de la muestra 2
Solución degradada en el reactor solar (muetsra 3)	Caja de Petri 1	Caja de Petri 2	Caja de Petri 3	1 mL de solución salina + 4 mL de la muestra 3

Tabla 9 Contenido de las cajas de Petri empleadas en los ensayos de toxicidad con *Artemia salina*.

El comportamiento de la *Artemia Salina* se evaluó en un periodo de 24 horas.



Ilustración 7 Ensayo de toxicidad con Artemia salina.

7 RESULTADOS

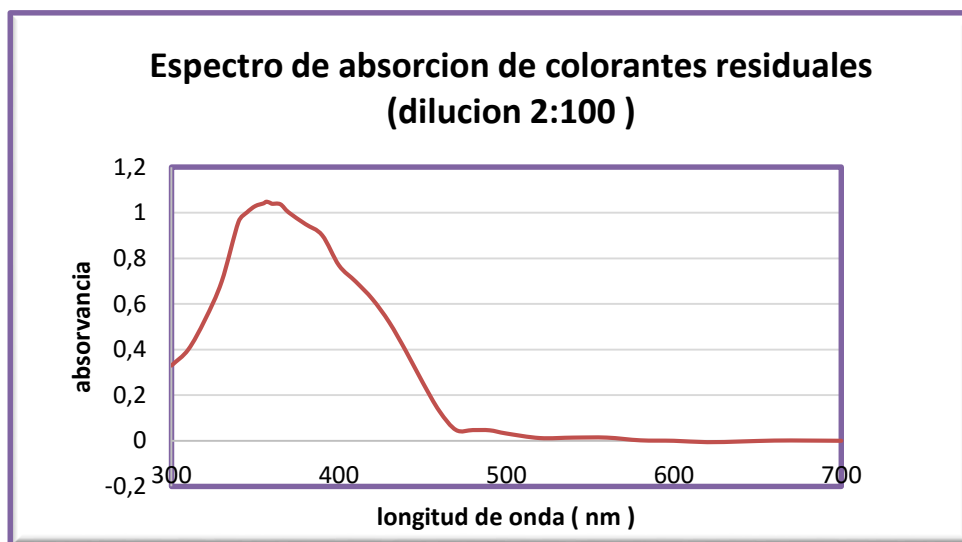
7.1 CONDICIONES INICIALES DE LA MUESTRA A TRATAR:

Antes de dar inicio a la búsqueda de las condiciones ideales para una adecuada degradación de la muestra a tratar, se evaluaron diferentes propiedades la misma, para así poder realizar un correcto seguimiento del proceso Foto-Fenton, los resultados obtenidos se encuentran reunidos en la siguiente tabla:

Parámetros iniciales de la muestra de colorantes.	
pH	4.21
Absorbancia	50 aprox.
DQO (mg / L)	2230

Tabla 10 Parámetros iniciales de la muestra de colorantes residuales analizada.

MAXIMO DE ABSORCION: el espectro de absorción obtenido para una dilución de 2 ml de colorantes residuales en 100 ml de agua destilada fue el siguiente:



Gráfica 1 Espectro de absorción de los colorantes analizados.

El pico máximo de absorción de la muestra de colorantes residuales fue de 1.048 y se encontró a una longitud de onda de 357 nm. El seguimiento de la disminución del color en cada proceso de degradación se realizó a dicha longitud de onda.

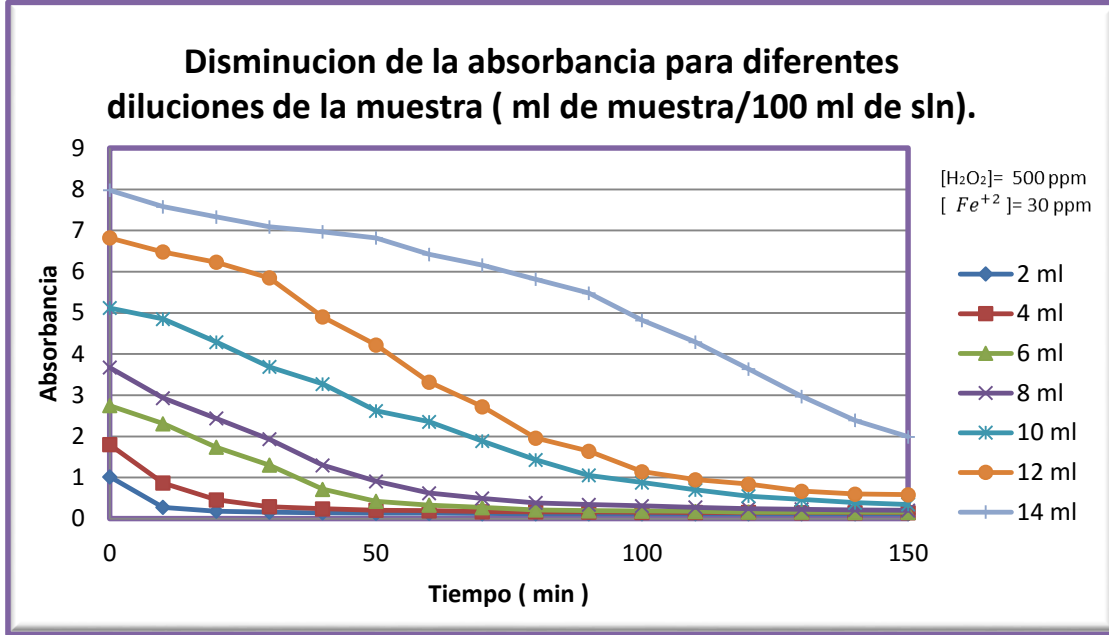
7.2 PROCESOS DE DEGRADACION EN UN REACTOR CON LAMPARA UV DE ONDA LARGA:

- Etapa #1. determinación de la carga contaminante a degradar:

Cada uno de los ensayos de degradación se realizó utilizando concentraciones fijas de 30 ppm de Fe^{+3} y 500 ppm de H_2O_2 , el análisis de la disminución de la absorbancia se llevó a cabo durante dos horas y media obteniendo los siguientes resultados:

Disminución en la absorbancia de la muestra durante el proceso de degradación							
tiempo en minutos	ml de muestra / 100 ml de solución						
	2 ml	4 ml	6 ml	8 ml	10 ml	12 ml	14 ml
0	1,021	1,8	2,75	3,675	5,12	6,82	7,98
10	0,278	0,868	2,31	2,93	4,85	6,48	7,58
20	0,184	0,46	1,74	2,44	4,29	6,23	7,33
30	0,16	0,294	1,305	1,935	3,69	5,85	7,09
40	0,145	0,242	0,715	1,3	3,275	4,9	6,97
50	0,135	0,209	0,426	0,91	2,62	4,22	6,82
60	0,134	0,196	0,331	0,624	2,355	3,32	6,42
70	0,125	0,173	0,272	0,495	1,885	2,72	6,16
80	0,122	0,168	0,214	0,385	1,43	1,96	5,82
90	0,121	0,166	0,195	0,343	1,055	1,64	5,48
100	0,121	0,157	0,188	0,314	0,879	1,145	4,82
110	0,121	0,153	0,179	0,276	0,701	0,949	4,29
120	0,121	0,152	0,163	0,245	0,549	0,843	3,64
130	0,121	0,15	0,161	0,233	0,47	0,671	2,97
140	0,121	0,15	0,158	0,214	0,392	0,602	2,39
150	0,121	0,15	0,156	0,205	0,349	0,585	1,99

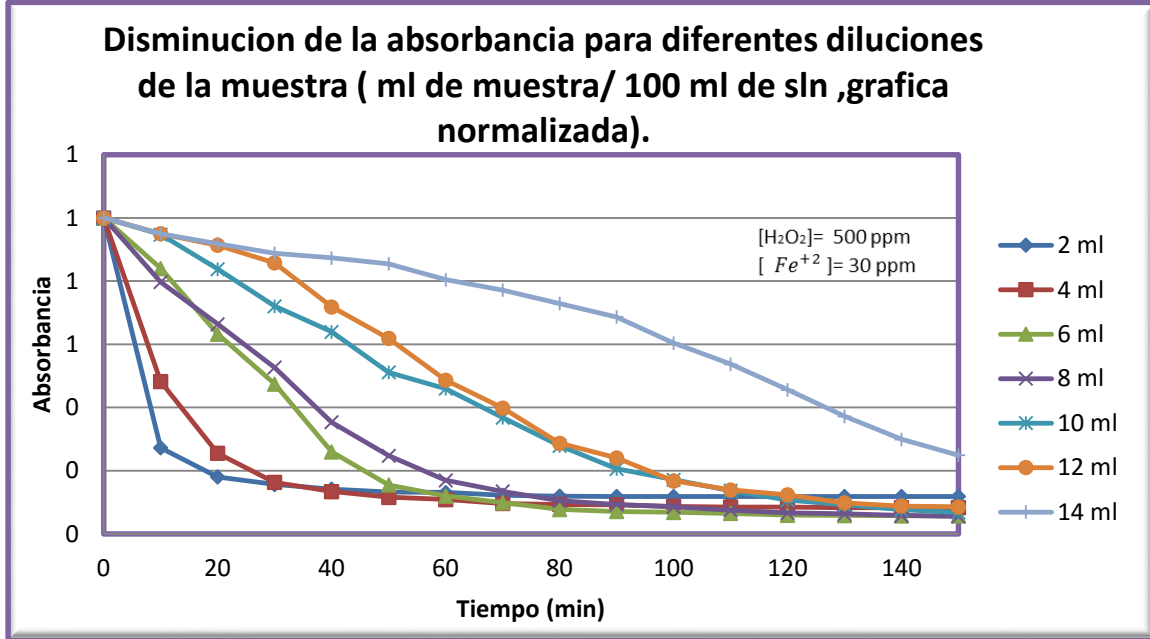
Tabla 11 Disminución de la absorbancia para diferentes diluciones del colorante residual.



Grafica 2 Disminución de la absorbancia de diferentes diluciones del colorante residual.

Disminución en la absorbancia de la muestra durante el proceso de degradación							
tiempo en minutos	ml de muestra / 100 ml de solución						
	2 ml	4 ml	6 ml	8 ml	10 ml	12 ml	14 ml
0	1	1	1	1	1	1	1
10	0,272	0,482	0,840	0,797	0,947	0,950	0,950
20	0,180	0,256	0,633	0,664	0,838	0,913	0,919
30	0,157	0,163	0,475	0,527	0,721	0,858	0,888
40	0,142	0,134	0,260	0,354	0,640	0,718	0,873
50	0,132	0,116	0,155	0,248	0,512	0,619	0,855
60	0,131	0,109	0,120	0,170	0,460	0,487	0,805
70	0,122	0,096	0,099	0,135	0,368	0,399	0,772
80	0,119	0,093	0,078	0,105	0,279	0,287	0,729
90	0,119	0,092	0,071	0,093	0,206	0,240	0,687
100	0,119	0,087	0,068	0,085	0,172	0,168	0,604
110	0,119	0,085	0,065	0,075	0,137	0,139	0,538
120	0,119	0,084	0,059	0,067	0,107	0,124	0,456
130	0,119	0,083	0,059	0,063	0,092	0,098	0,372
140	0,119	0,083	0,057	0,058	0,077	0,088	0,299
150	0,119	0,083	0,057	0,056	0,068	0,086	0,249

Tabla 12 Disminución de la absorbancia para diferentes diluciones del colorante residual " Datos normalizados".



Grafica 3 Disminución de la absorbancia de diferentes diluciones de colorante residual " Grafica normalizada"

Los porcentajes de degradación obtenidos después de finalizada la etapa # 1 de la investigación se encuentran recopilados en la tabla 13, con dichos datos se realizará el posterior análisis de las condiciones óptimas de degradación de la muestra.

Dilución	% de degradación
2 ml	88,15
4 ml	91,67
6 ml	94,33
8 ml	94,42
10 ml	93,18
12 ml	91,42
14 ml	75,06

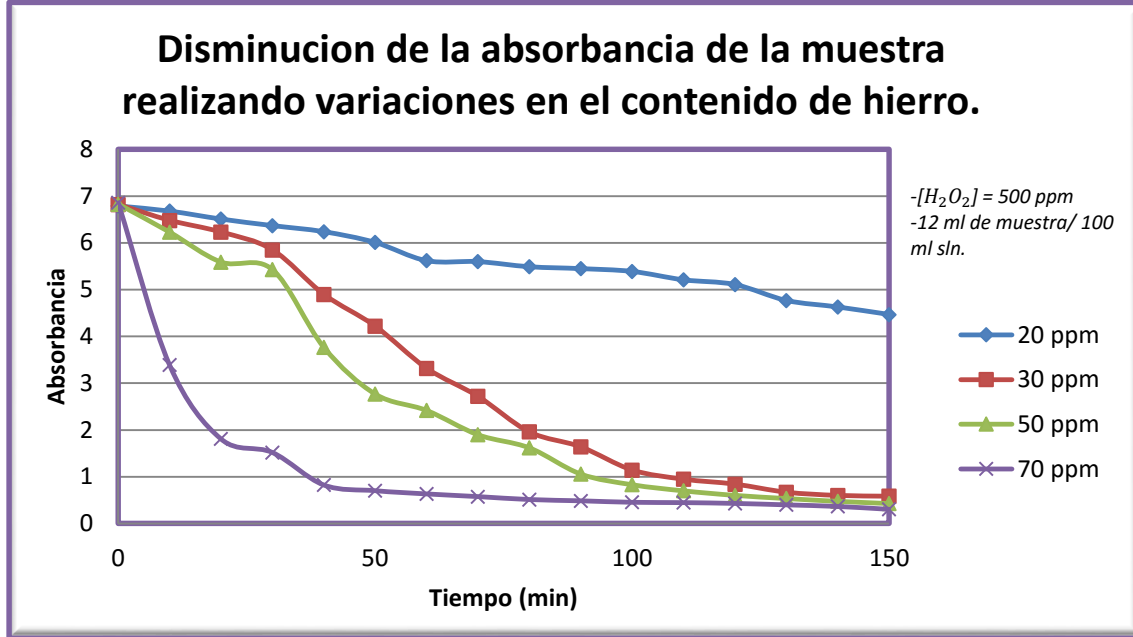
Tabla 13 Porcentajes de degradación de las diferentes diluciones del colorante residual.

- **Etapa # 2. Determinación la concentración óptima de Fe⁺³ para el proceso de degradación.**

Las degradaciones mostradas a continuación se llevaron a cabo utilizando concentraciones fijas de 500 ppm de H₂O₂ y la dilución óptima obtenida en el numeral anterior, el análisis de la disminución de la absorbancia se llevó a cabo durante dos horas y media obteniendo los siguientes resultados:

Disminución en la absorbancia de la muestra durante el proceso de degradación				
tiempo en minutos	concentración de hierro (ppm)			
	20 ppm	30 ppm	50 ppm	70 ppm
0	6,79	6,82	6,83	6,86
10	6,68	6,48	6,23	3,39
20	6,51	6,23	5,59	1,81
30	6,37	5,85	5,43	1,52
40	6,24	4,9	3,77	0,825
50	6,01	4,22	2,77	0,703
60	5,62	3,32	2,42	0,634
70	5,6	2,72	1,9	0,577
80	5,49	1,96	1,62	0,514
90	5,45	1,64	1,06	0,487
100	5,39	1,145	0,832	0,455
110	5,21	0,949	0,701	0,448
120	5,11	0,843	0,605	0,431
130	4,77	0,671	0,537	0,4
140	4,63	0,602	0,477	0,366
150	4,47	0,585	0,43	0,305

Tabla 14 Disminución de la absorbancia debida a variaciones en el contenido de Hierro.



Grafica 4 Disminución de la absorbancia de los colorantes residuales debida a variaciones en el contenido de Hierro.

Los diferentes porcentajes de degradación obtenidos después de realizadas las variaciones en el contenido de hierro empleado se encuentran en la tabla 15, con estos datos se realizará el posterior análisis de las condiciones óptimas de degradación de la muestra.

Concentración de hierro	% de degradación
20 ppm	33,28
30 ppm	91,42
50 ppm	93,7
70 ppm	95,49

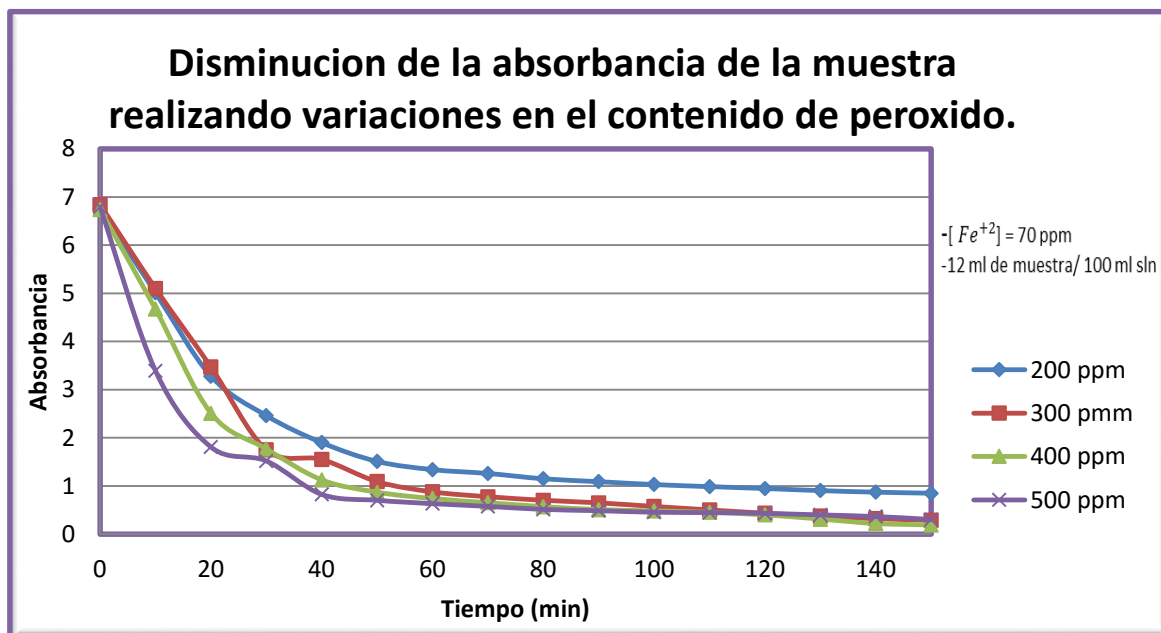
Tabla 15 Porcentajes de degradación para diferentes concentraciones de Hierro.

- **Etapas # 3. Determinación la concentración óptima de H_2O_2 para el proceso de degradación.**

En la última etapa de los procesos de degradación, con las condiciones ideales halladas en las etapas 1 y 2 (12 ml de colorantes por cada 100 ml de solución y 70 ppm de Fe^{+3}); se variaron las concentraciones de H_2O_2 empleados. El análisis de la disminución de la absorbancia se llevó a cabo durante dos horas y media obteniendo los siguientes resultados:

Disminución en la absorbancia de la muestra durante el proceso de degradación				
tiempo en minutos	concentración de peróxido (ppm)			
	200 ppm	300 ppm	400 ppm	500 ppm
0	6,76	6,84	6,74	6,79
10	5,01	5,1	4,67	3,39
20	3,28	3,47	2,51	1,81
30	2,46	1,75	1,77	1,52
40	1,9	1,55	1,126	0,825
50	1,51	1,09	0,87	0,703
60	1,34	0,877	0,738	0,634
70	1,26	0,777	0,653	0,577
80	1,15	0,703	0,57	0,514
90	1,09	0,649	0,51	0,487
100	1,03	0,575	0,482	0,455
110	0,987	0,502	0,453	0,448
120	0,948	0,434	0,399	0,431
130	0,904	0,375	0,312	0,4
140	0,872	0,32	0,22	0,366
150	0,85	0,291	0,191	0,305

Tabla 16 Disminución de la absorbancia debida a variaciones en el contenido de Peróxidos.



Grafica 5 Disminución de la absorbancia de los colorantes residuales debida a variaciones en el contenido de Peróxidos.

Los porcentajes de degradación obtenidos después de finalizada la etapa # 3 se encuentran recopilados en la tabla 17, con estos datos, y los que se encuentran en la tabla 15 se realizara un análisis estadístico en ANOVA.

Concentración de peróxido	% de degradación
200 ppm	87,43
300 ppm	95,75
400 ppm	97,17
500ppm	95,51

Tabla 17 Porcentajes de degradación para diferentes concentraciones de Peróxidos.

7.3 PROCESOS DE DEGRADACION EN UN REACTOR SOLAR:

Con base en los datos hidroclimatologicos brindados por el laboratorio SIG de la universidad tecnológica de Pereira se calculó la radiación solar promedio que incidió sobre el equipo los días 26, 29 y 30 de octubre del 2015; en el periodo de la experimentación, comprendido entre las 10:30 am y 1:00 pm. A continuación, se muestran los valores reportados:

26 de octubre		29 de octubre		30 de octubre	
Hora	Radiación solar (W/m ²)	Hora	Radiación solar (W/m ²)	Hora	Radiación solar (W/m ²)
10:30 a. m.	471	10:30 a. m.	432	10:30 a. m.	810
10:35 a. m.	644	10:35 a. m.	998	10:35 a. m.	814
10:40 a. m.	610	10:40 a. m.	1030	10:40 a. m.	1111
10:45 a. m.	642	10:45 a. m.	940	10:45 a. m.	996
10:50 a. m.	770	10:50 a. m.	700	10:50 a. m.	1148
10:55 a. m.	498	10:55 a. m.	1114	10:55 a. m.	1192
11:00 a. m.	427	11:00 a. m.	1126	11:00 a. m.	845
11:05 a. m.	554	11:05 a. m.	1141	11:05 a. m.	404
11:10 a. m.	411	11:10 a. m.	798	11:10 a. m.	667
11:15 a. m.	371	11:15 a. m.	227	11:15 a. m.	568
11:20 a. m.	345	11:20 a. m.	217	11:20 a. m.	1192
11:25 a. m.	376	11:25 a. m.	236	11:25 a. m.	1294
11:30 a. m.	483	11:30 a. m.	282	11:30 a. m.	453
11:35 a. m.	507	11:35 a. m.	278	11:35 a. m.	398

11:40 a. m.	547	11:40 a. m.	314	11:40 a. m.	390
11:45 a. m.	479	11:45 a. m.	318	11:45 a. m.	425
11:50 a. m.	455	11:50 a. m.	321	11:50 a. m.	445
11:55 a. m.	499	11:55 a. m.	234	11:55 a. m.	421
12:00 p. m.	539	12:00 p. m.	219	12:00 p. m.	424
12:05 p. m.	441	12:05 p. m.	248	12:05 p. m.	427
12:10 p. m.	421	12:10 p. m.	313	12:10 p. m.	668
12:15 p. m.	540	12:15 p. m.	469	12:15 p. m.	863
12:20 p. m.	515	12:20 p. m.	397	12:20 p. m.	670
12:25 p. m.	448	12:25 p. m.	362	12:25 p. m.	642
12:30 p. m.	368	12:30 p. m.	350	12:30 p. m.	873
12:35 p. m.	277	12:35 p. m.	432	12:35 p. m.	482
12:40 p. m.	257	12:40 p. m.	425	12:40 p. m.	333
12:45 p. m.	304	12:45 p. m.	392	12:45 p. m.	368
12:50 p. m.	304	12:50 p. m.	366	12:50 p. m.	387
12:55 p. m.	309	12:55 p. m.	368	12:55 p. m.	373
1:00 p. m.	437	1:00 p. m.	395	1:00 p. m.	410

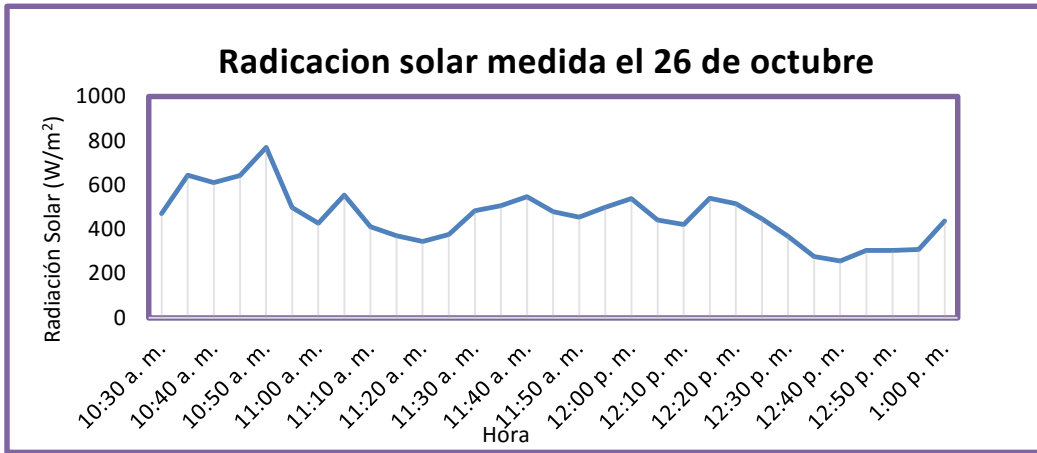
Tabla 18 Radiación solar medida durante las degradaciones solares.

Promediando los valores por días se obtuvieron los siguientes resultados:

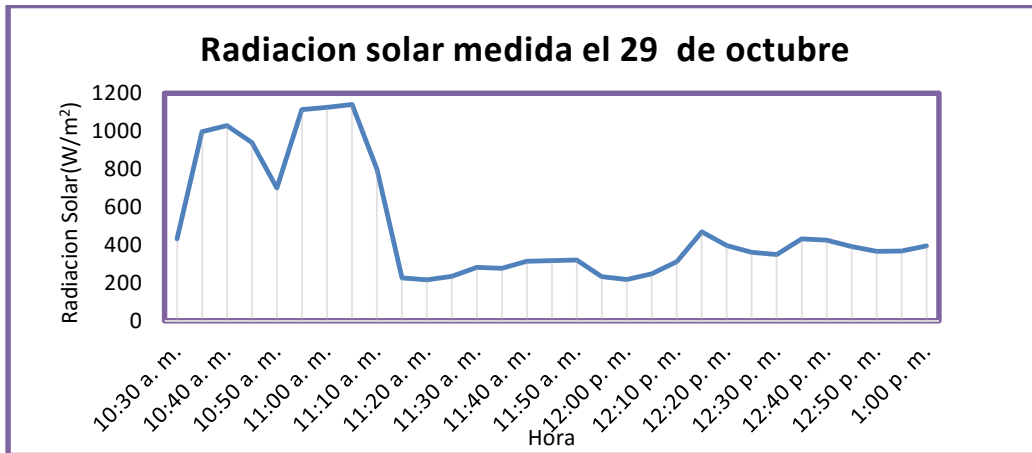
Radiación Solar Promedio en W/m ²	
26 de octubre	459,645161
29 de octubre	498,129032
30 de octubre	661,064516

Tabla 19. Radiación solar promedio durante las degradaciones solares.

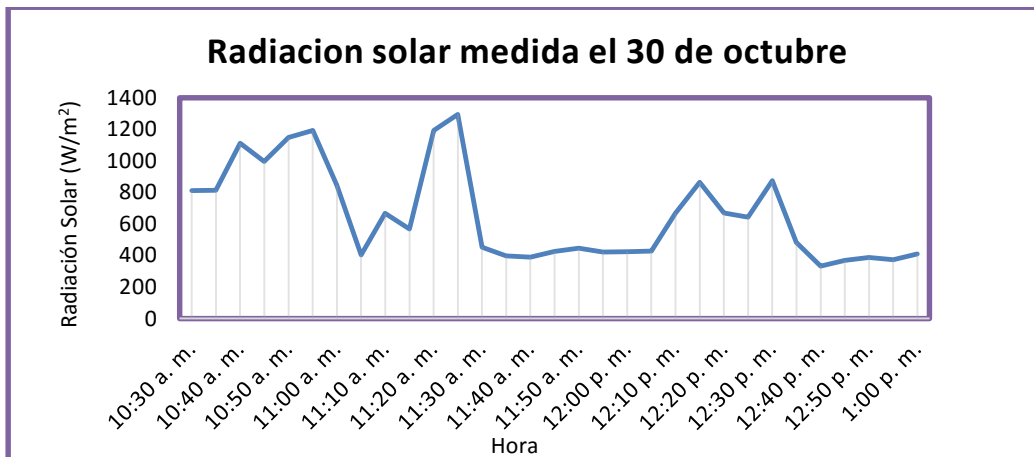
A continuación, se presentan las gráficas obtenidas para las radiación solar estos días:



Grafica 6 Radiación solar medida durante el proceso de degradación solar (26 de octubre de 2015).



Grafica 7 Radiación solar medida durante el proceso de degradación solar (29 de octubre de 2015).

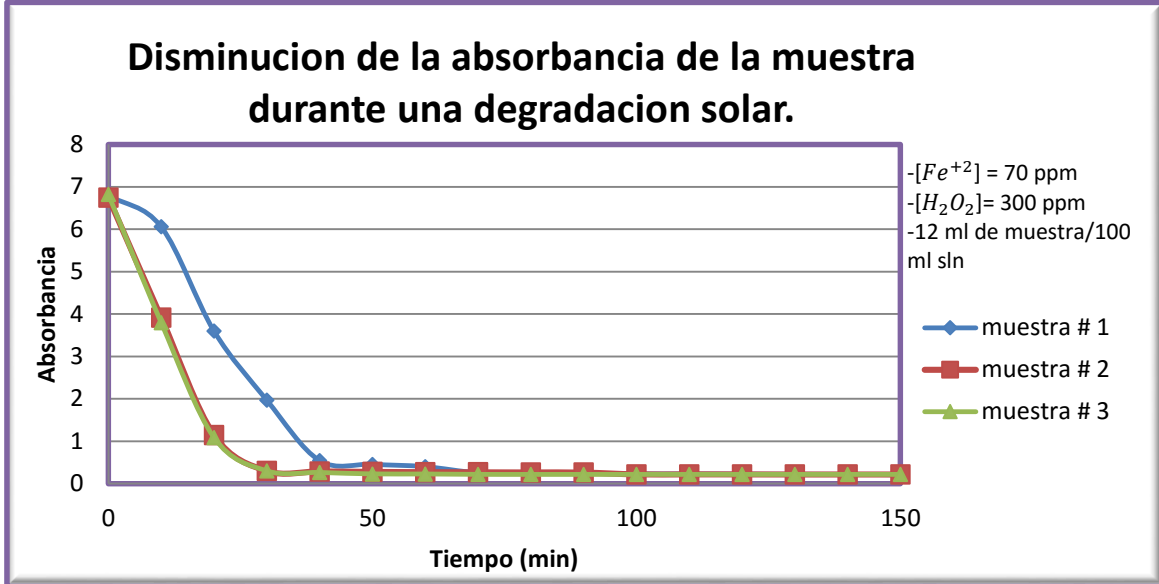


Grafica 8 Radiación solar medida durante el proceso de degradación solar (30 de octubre de 2015).

Después analizados los resultados de las degradaciones utilizando un reactor con una fuente constante de radiación (lámparas de luz negra), se seleccionaron las condiciones a extrapolar en un proceso Foto-Fenton con luz solar. Las concentraciones elegidas fueron 70 ppm de hierro y 300 ppm de peróxido, obteniendo los siguientes resultados:

Disminución en la absorbancia de la muestra durante el proceso de degradación solar			
tiempo en minutos	numero de muestra		
	1	2	3
0	6,8	6,75	6,82
10	6,06	3,92	3,80
20	3,60	1,15	1,09
30	1,97	0,304	0,303
40	0,543	0,293	0,265
50	0,455	0,281	0,231
60	0,400	0,275	0,229
70	0,254	0,271	0,220
80	0,245	0,268	0,219
90	0,239	0,265	0,219
100	0,228	0,223	0,219
110	0,227	0,223	0,219
120	0,222	0,222	0,219
130	0,219	0,220	0,219
140	0,217	0,220	0,219
150	0,208	0,220	0,219

Tabla 20 Disminución de la absorbancia de la muestra durante el proceso de degradación solar.



Grafica 9 Disminución en la absorbancia de los colorantes residuales durante el proceso de degradación solar.

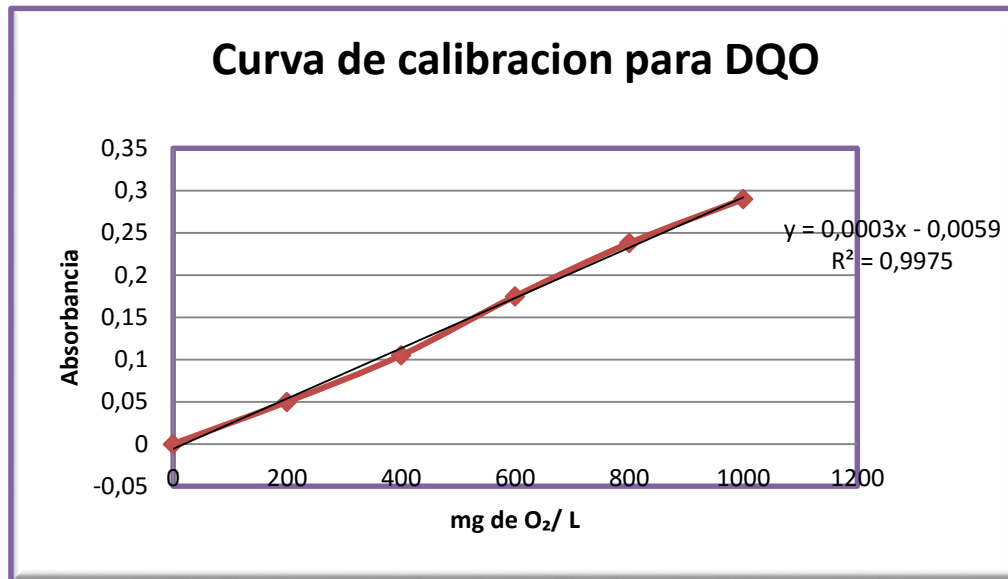
7.4 DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO (DQO)

Para realizar la determinación de la demanda química de oxígeno de la muestra original y las degradaciones realizadas, se prepararon 250 ml de cada una de los reactivos necesarios (**a.** solución digestora, **b.** solución catalizadora y **c.** solución estándar de hidrofталato de potasio.); posteriormente, se realizó una curva de calibración empleando soluciones estándar de hidrofталato de potasio con valores de DQO teóricos de 0, 200, 400, 600, 800 y 1000 mg de O_2 / L de solución y posteriormente se llevó a cabo la digestión de cada una de las muestras utilizando en cada tubo de digestión los siguientes volúmenes de reactivos.

Muestra	sln digestora	sln catalizadora	volumen final
2,5 ml	1,5 ml	3,5 ml	7,5 ml

Tabla 21 Volumen de reactivos necesarios para la determinación de la DQO.

Después de finalizada la digestión, se realizaron mediciones fotométricas a 600 nm de cada una de las muestras y patrones en un fotómetro Uvi Ligth SCHOTT, los resultados obtenidos fueron los siguientes:



Grafica 10 Curva de calibración para la determinación de la DQO.

DQO de las muestras analizadas.			
# de muestra	absorbancia	mg de O ₂ / L	disminución del DQO
1	0,01	53	80,19%
2	0,009	49,67	81,44%
3	0,009	49,67	81,44%
4	0,018	79,67	70,23%
5	0,02	86,33	67,74%
6	0,019	83	68,99%
7	0,061	2230

Tabla 22 Disminución de la DQO de las muestras analizadas.

Las muestras 1,2 y 3 corresponden a las degradaciones solares y las muestras 4,5 y 6 a las degradaciones realizadas en un reactor con lámpara UV. Además, la muestra 7 hace referencia a la muestra de colorantes inicial, cuya dilución de 12 ml /100 presenta un DQO de 267.6 mg de O₂ / L. Los porcentajes de disminución de la demanda química de oxígeno fueron calculados respecto al DQO hallado para dicha dilución.

7.5 ENSAYO DE TOXICIDAD CON *Artemia salina*

Antes de dar inicio a los ensayos de toxicidad con *Artemia salina* se realizó una neutralización de las muestras a analizar, con el fin de eliminar este parámetro como causa de mortalidad en las larvas, ya que la finalidad del ensayo es determinar la posible toxicidad de los subproductos originados durante el proceso de degradación.

Después de depositados los 10 Nauplios de *Artemia salina* en cada caja de Petri con las muestras correspondientes, dichas cajas fueron almacenadas en un lugar fresco e iluminado durante 24 horas, después de transcurrido el tiempo de espera para el análisis de toxicidad se realizó un nuevo conteo de sobrevivencia de las larvas eclosionadas con ayuda de un estereoscopio obteniendo los siguientes resultados:

Conteo de Nauplios de <i>Artemia salina</i> después de 24 horas.						
Muestra	Caja de Petri #1		Caja de Petri #2		Caja de Petri #3	
	Nauplios vivos	Nauplios muertos	Nauplios vivos	Nauplios muertos	Nauplios vivos	Nauplios muertos
Control negativo (Agua marina artificial)	10	0	10	0	10	0
Control positivo (metanol)	0	10	0	10	0	10
Dilución 12 ml de colorante/ 100 ml de sln	7	3	9	1	9	1
Degradación en un reactor con lámpara UV	10	0	10	0	10	0
Degradación en un reactor solar.	10	0	10	0	10	0

Tabla 23 Conteo de los nauplios de *Artemia salina* después de 24 horas.

8 ANALISIS DE RESULTADOS

8.1 DETERMINACION DE LA CARGA CONTAMINANTE A DEGRADAR

Después de realizar las diluciones y evaluar la eficiencia de cada una de ellas, se observó que las diluciones de 6 y 8 mL de colorante presentan los porcentajes más altos siendo 94,33 y 94,42 % de degradación respectivamente, aun así, llama la atención la degradación de la dilución 12 mL de colorantes que, aunque presenta un porcentaje de degradación menor, sigue siendo una alternativa eficiente a la hora de llevar los procesos de degradación a la práctica, ya que esta etapa de la experimentación está enfocada en hallar la menor dilución de los colorantes que permita llevar a cabo una degradación eficiente.

Observando la gráfica normalizada de la absorbancia para las diferentes diluciones de la muestra, se evidencia que la dilución de 12 llega casi al mismo punto que las demás diluciones con un porcentaje de degradación mayor.

Después de analizar todos los factores se decidió seleccionar la dilución de 12 mL de colorantes/ 100 ml de solución. Fue la concentración más alta de colorante con la que se obtuvo buenos resultados, además se espera que realizando variaciones las concentraciones de hierro y peróxido se encuentren las condiciones ideales que permitan obtener degradaciones con mejores resultados.

8.2 DETERMINACION DE LAS CONCENTRACIONES IDEALES DE HIERRO Y PEROXIDO

Análisis de Varianza para % de degradacion - Suma de Cuadrados Tipo III

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Hierro en ppm	4918,83	3	1639,61	112,84	0,0000
B:Peróxido en ppm	612,886	3	204,295	14,06	0,0024
RESIDUOS	101,712	7	14,5302		
TOTAL (CORREGIDO)	5524,24	13			

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

Tabla 24 Análisis de varianza para los porcentajes de degradación- suma de cuadrados tipo III.

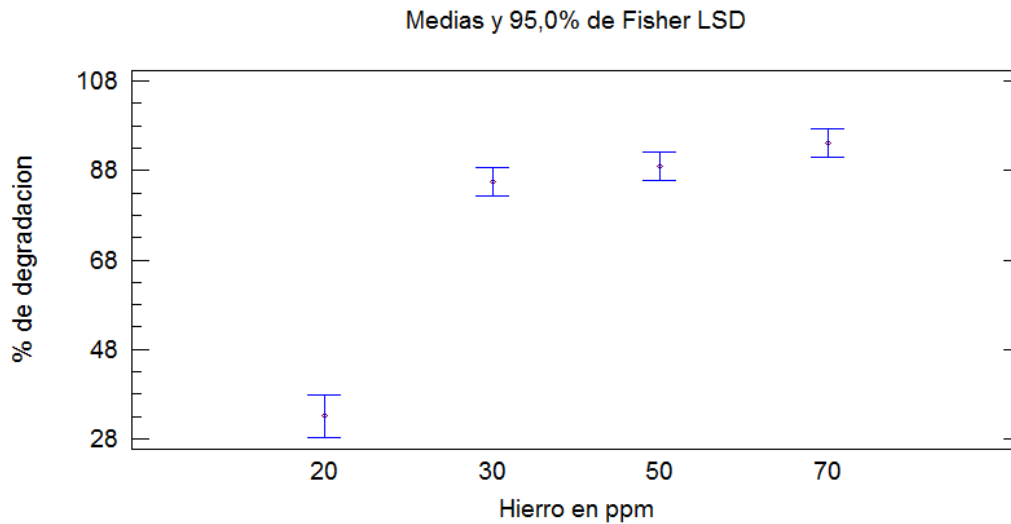
En la suma de cuadrados tipo III, se determina el factor más significativo en el proceso de degradación de los colorantes residuales originados en la práctica de síntesis de colorantes del laboratorio de Química Orgánica II de la universidad tecnológica de Pereira. Con este método se establece un 95% de nivel de confianza, es decir, existe un error permisible del 5%, por lo cual se aceptan como significativos aquellos factores que presenten un valor-P (error) por debajo de 0,05.

Por lo anterior, se puede decir el factor que más influye en este proceso de degradación es el hierro con un valor-P de 0,0000. Aunque también se hace evidente que el contenido de peróxido de hidrogeno también tiene una influencia significativa en los procesos de degradación con un valor-P de 0.0024.

<i>Nivel</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Error Est.</i>	<i>Límite Inferior</i>	<i>Límite Superior</i>
MEDIA GLOBAL	14	75,3512			
Hierro en ppm					
20	2	33,0825	2,91135	26,1982	39,9668
30	4	85,3575	1,90593	80,8507	89,8643
50	4	88,875	1,90593	84,3682	93,3818
70	4	94,09	1,90593	89,5832	98,5968
Peroxido en ppm					
200	3	63,0804	2,33427	57,5607	68,6001
300	3	79,1271	2,33427	73,6074	84,6468
400	4	80,725	1,90593	76,2182	85,2318
500	4	78,4725	1,90593	73,9657	82,9793

Tabla 25 Tabla de mínimos cuadrados para el porcentaje de degradación con un intervalo de confianza del 95%.

A partir de la tabla de mínimos cuadrados para el porcentaje de degradación se presentan a continuación las siguientes gráficas, con un nivel de confianza del 95%:

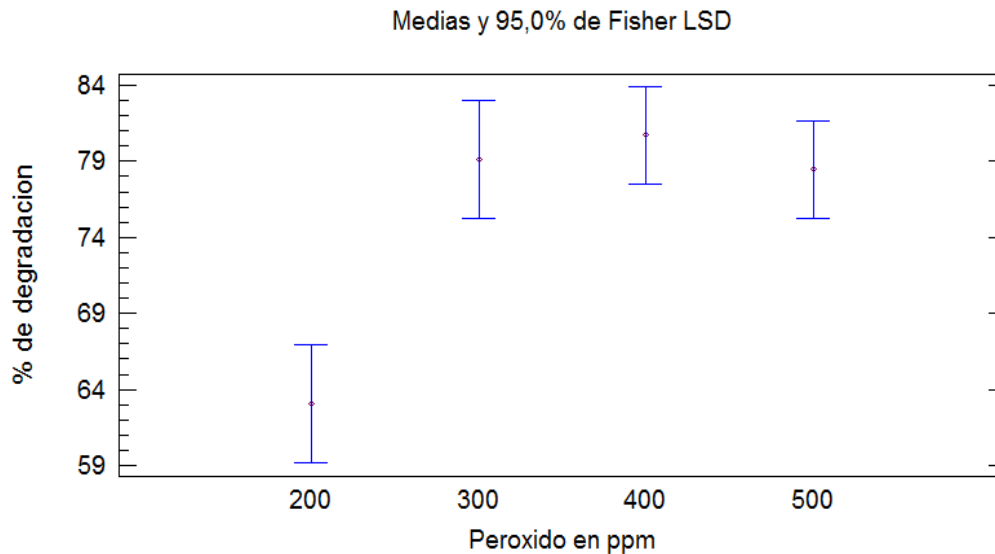


Gráfica 11 Influencia del contenido de Hierro en el porcentaje de degradación logrado.

La comparación de los resultados obtenidos de las degradaciones utilizando diferentes concentraciones de hierro se encuentran recopilados en la Gráfica 11. Allí se puede observar una evidente disminución en la eficiencia del proceso cuando se agregan solo 20 ppm de hierro a la mezcla, por lo cual esta concentración fue descartada de forma inmediata. Además, se puede visualizar que, la eficiencia en las degradaciones empleando concentraciones de Hierro de 30, 50, y 70 ppm es similar, con una diferencia cercana al 5 % entre ellas, por lo que se concluyó que estas tres concentraciones de catalizador son adecuadas, la elección de la concentración ideal dependerá de condiciones externas. Es decir, si lo que se quiere es obtener los porcentajes de degradación más altos posibles, se deben adicionar 70 ppm de hierro a la mezcla; si por el contrario, lo que se busca es disminuir el costo en reactivos del proceso, se pueden adicionar solo 30 ppm de hierro, sin que se vea afectado de manera considerable el resultado final del proceso de degradación.

Otro parámetro externo que puede influir en la elección de la concentración de hierro a utilizar, es la concentración máxima recomendada del mismo en aguas residuales la cual es de 10 ppm, dicha concentración no es obligatoria, pero permite establecer parámetro de calidad debido a que altas concentraciones del metal generan coloración y mal sabor en el agua (Resolución.3957, 2009).

Teniendo como base los resultados en el análisis de multivarianza y a las diferencias en los porcentajes de degradación con estas cuatro concentraciones de hierro, se considera apropiado seleccionar, solo para la extrapolación del experimento a las degradaciones solares, la concentración más alta, es decir, la de 70 ppm como ideal.



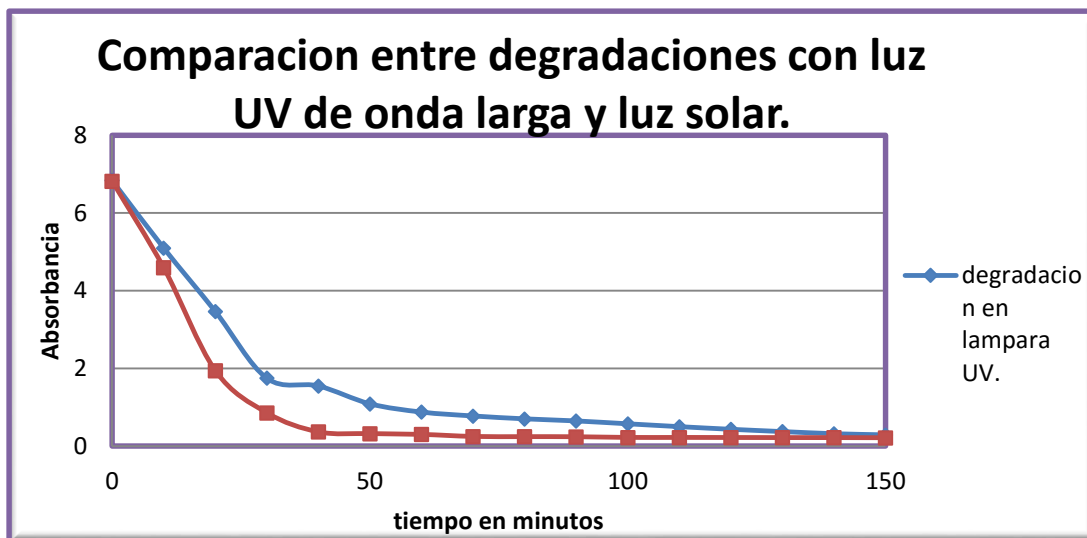
Grafica 12 Influencia del contenido de Peróxidos en el porcentaje de degradación logrado.

La Grafica 12 muestra la diferencia entre los resultados obtenidos con las concentraciones de peróxido de hidrogeno estudiadas, siendo la menos adecuada la de 200 ppm la cual presenta un porcentaje de degradación significativamente inferior a las demás. Además, la gráfica muestra una gran similitud en los porcentajes de degradación para las concentraciones de 300, 400 y 500 ppm; mas especialmente entre 300 y 400 ppm. Se observa que el mayor porcentaje de degradación se obtiene utilizando 400 ppm de peróxido de hidrogeno, por lo que se puede considerar ideal si lo que se quiere es obtener el mayor porcentaje de degradación posible de los residuos de colorantes. Sin embargo, se considera más apropiado elegir 300 ppm como concentración ideal, ya que, además de no presentar una diferencia significativa en los porcentajes de degradación, con esta decisión se reduce el gasto del reactivo, y por ende, se disminuye el costo de la implementación de la degradación tipo Foto-Fenton a nivel práctico.

8.3 COMPARACION ENTRE DEGRADACIONES CON LAMPARA UV Y DEGRADACIONES SOLARES

Disminución en la absorbancia de la muestra		
Tiempo en minutos	Degradación con lámpara UV.	Degradación solar.
0	6,84	6,820
10	5,1	4,593
20	3,47	1,947
30	1,75	0,859
40	1,55	0,367
50	1,09	0,322
60	0,877	0,301
70	0,777	0,248
80	0,703	0,244
90	0,649	0,241
100	0,575	0,223
110	0,502	0,223
120	0,434	0,221
130	0,375	0,219
140	0,32	0,219
150	0,291	0,216

Tabla 26 Comparación de la disminución de absorbancias entre las degradaciones con luz UV y luz solar.



Grafica 13 Comparación de la disminución de la absorbancia entre las degradaciones con luz UV y luz solar.

El porcentaje de degradación obtenido utilizando luz ultravioleta fue de 95,75%, mientras que, empleando luz solar como fuente de radiación se obtuvo un 96,83 %, aunque se presenta una diferencia de 1,68 % se observa, según la gráfica de comparación de degradaciones que las muestras degradadas por medio de luz solar una disminución en la absorbancia mucho más rápida que las analizadas por medio de luz ultravioleta.

Además, se puede hacer una apreciable comparación después de transcurridos 60 minutos de degradación, se observa que la absorbancia de las muestras analizadas por medio de luz solar casi alcanza la absorbancia que se observa en la luz ultravioleta después de transcurrido los 150 minutos de toda la degradación. A los 60 minutos se observa un porcentaje de degradación en las muestras analizadas con luz UV de un 87,18 % mientras que con luz solar del 95,58 % es decir, la degradación hecha con luz solar es mucho más rápida y efectiva.

8.4 DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO (DOQ)

Después de confirmada la ausencia posibles interferencias en las muestras a las cuales se les analizo la demanda química de oxígeno (principalmente peróxidos), se logró obtener una disminución significativa de este parámetro en ambos tipos de degradación (en un reactor con lámpara UV y en un reactor solar), además, al igual que en las determinaciones fotométricas, se obtuvo un aumento significativo en la eficiencia del proceso utilizando como fuente de radiación el sol.

8.5 ENSAYO DE TOXICIDAD CON *Artemia salina*

Los ensayos de toxicidad con *Artemia salina* fueron realizados con el fin de aproximar el impacto que el vertimiento de los residuos analizados podrían tener en la biota marina, un aspecto muy importante a resaltar es que, con la degradación de los colorantes residuales analizados, además de obtener un decrecimiento significativo del color y la DQO, también se logró disminuir la mortalidad de los nauplios de *Artemia*. Aspecto evidente en la tabla 21 donde se observa que las muestras degradadas, tanto en el reactor con lámpara UV como en el reactor solar, presentan un porcentaje de sobrevivencia del 100% de las larvas, mientras que en la dilución de 12 ml de colorante residual / 100 ml de solución solo se observó un 83.33 % de crustáceos vivos después de finalizadas las 24 horas del ensayo.

9 CONCLUSIONES

- Se comprobó la eficiencia de la fotocatalisis homogénea (Foto-Fenton) como técnica para el tratamiento de los colorantes residuales producidos en el laboratorio de Química Orgánica II de la escuela de química de la Universidad Tecnológica de Pereira. Encontrando además, que las concentraciones ideales para llevar a cabo la degradación de una dilución de 12 ml de colorantes por cada 100 ml de solución puede variar de 30 a 70 ppm de hierro y entre 300 y 400 ppm de peróxido de hidrogeno. La elección de las condiciones ideales dependerá de si se prefiere una degradación máxima, o un costo mínimo en reactivos
- Con las condiciones óptimas seleccionadas en las experimentaciones previas (70 ppm de hierro y 300 ppm de peróxido de hidrogeno), se logró obtener como resultado un porcentaje de degradación del color del 95.7% y una disminución del DQO del 69% en un reactor con lámpara UV de onda larga. Además, se obtuvo un decrecimiento del 96.9% del color y del 81% DQO utilizando como fuente de radiación la luz solar.
- Teniendo en cuenta que los comportamientos de la degradación en un reactor con lámpara y la degradación solar de la mezcla de colorantes, con 70 ppm de hierro y 300 ppm de peróxido de hidrogeno, son muy similares se puede concluir que, otras concentraciones de reactivo Fenton también presentan comportamientos similares utilizando las fuentes de radiación evaluadas en la experimentación anterior (luz negra y radiación solar).
- Realizando una comparación entre los resultados obtenidos con las dos distintas fuentes de radiación utilizadas (lámpara de luz negra y luz solar), se comprobó, no solo la posibilidad de utilizar radiación solar para realizar las degradaciones, sino que, se encontró como el sol permite una disminución más rápida del color de la muestra. Convirtiéndose así, no solo en una alternativa más económica, sino también más eficiente a la hora de llevar a cabo la degradación por fotocatalisis homogénea (Foto-Fenton).
- Después de terminados los ensayos de toxicidad con *Artemia salina* se determinó la viabilidad ambiental del tratamiento de los residuos de colorantes provenientes del laboratorio de Química Orgánica II mediante degradaciones tipo Foto-Fenton, ya que además de obtener una disminución considerable el color y el DQO de la

muestra, se demostró que los residuos tratados poseen una menor toxicidad que en el colorante inicial.

10 RECOMENDACIONES

- Habiendo obtenido las concentraciones óptimas de peróxido de hidrogeno y hierro para realizar la degradación eficiente en una dilución de 12 ml de muestra por cada 100 ml de solución, es recomendable extrapolar dichas condiciones a diluciones cada vez más pequeñas de los colorantes residuales analizados, esto, con el fin de minimizar lo más posible el consumo de agua en los procesos de degradación.
- Se sugiere que en investigaciones similares, de ser posible, se realicen seguimientos más exhaustivos de cada ensayo de degradación, utilizando para tal fin, además de las mediciones fotométricas, seguimientos periódicos en la disminución de la DQO y COT con el objetivo de poseer más herramientas a la hora de seleccionar las mejores condiciones de degradación.
- Se recomienda llevar a cabo la recolección de los residuos de colorantes resultantes en diferentes prácticas de “síntesis y tinción de fibras con colorantes sintéticos” de la asignatura Química Orgánica II con el fin de aplicar las condiciones ideales obtenidas en la presente investigación a dichos residuos, comparar los resultados y evaluar la viabilidad de la aplicación de la fotocatalisis homogénea Foto-Fenton como técnica de degradación de dichos residuos a nivel institucional.
- Al llevar a cabo los triplicados de cada degradación, se logró observar un aumento sutil en la eficiencia del proceso cuando no se encendían los ventiladores que mantenían fresco el reactor, lo cual hace suponer una influencia directa de la temperatura en la cinética de la reacción, por tal razón se sugiere la realización de una evaluación de la influencia de dicho parámetro en la eficiencia del proceso.

11 BIBLIOGRAFIA

- Aznate L.A., C. O. (2013). *Degradacion por fotocatalisis homogenea (Foto-Fenton) de efluentes liquidos contaminados con residuos de fenol*. Cartagena : Universidad de Cartagena .
- Bigda R.J. (1995). *Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment*. Estados Unidos: Chemical Engineering Progress.
- Blanco Gálvez J., M. R. (s.f.). PURIFICACIÓN DE AGUAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: ESTADO DEL ARTE.
- Brown MA., D. S. (1993). Predicting azo dye toxicity. *Rev. Environ Sci technol*, 249-324.
- Clemente J. P., C. (s.f.). *aplicacion de procesos de oxidacion avanzada (fotocatalisis solar) para tratamiento y reutilizacion de efluentes textiles*. Universidad politecnica de valencia.
- Cortazar A., G. C. (2012). Biotecnología aplicada a la degradacion de colorantes de la industria textil. *Universidad y Ciencia* , 187-199.
- De la Guardia M., F. A. (1974). *Competitividad, medio ambiente y estrategia industrial II*. Universidad de Valencia.
- Domènech X, J. W. (2002). *PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN*.
- Gavril M., H. P. (2007). Investigation of the Toxicity of the Products of Decoloration of Amaranth by *Trametes versicolor*. *J. Environ. Qual*, 1591-1598.
- Gómez L., U. A. (s.f.). *Tratamiento de Aguas Residuales: Fotooxidación de vertidos Revisión y experiencias de procesos*.
- Ibañez P. F. (2010). Procesos de fotocatalisis solar para la detoxificación y descontaminación de aguas. *data tecnia*, 24-35.
- Kitis M., A. C. (1999). The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of non-ionic surfactants. *Wat. Res., Vol. 33*, 2561–2568.
- Kuhad RC., S. N. (2004). Developments in microbial methops for the treament of dye effluents . *Adv. appl. Microbiol* , 185-213.
- Linstromberg W.W. (1979). *Curso breve de quimica organica*. Barcelona, España.: Reverte S.A.
- Mansilla H. D., L. C. (2001). *Tratamiento de los residuos liquidos de la industria de celulosa y textil*. La Plata, Argentina : Editorial CYTED.

- Martinez C., B. M. (1999). *Estudio fitotoxicologico preliminar de diez especies vegetales utilizadas en medicina natural* . Departamento de Farmacia : Universidad Nacional De Colombia .
- Oxford University. (1999). *Diccionario de quimica*. Madrid, España.: Complutense S.A.
- Perez O., L. F. (2010). Ensayo de Artemia: util herramienta de trabajo para ecotoxicologos y quimicos de productos naturales. *Revista de proteccion vegetal* , CENSA vol 22. pag 39.
- Resolucion.3957. (2009). *Por la cual se establece la norma tecnica para el control y manejo de los vertimientos realizados a la red de alcantarillado publico en el Distrito Capiral*. Bogota D.C.: Secretaria de Ambiente,Alcaldia Mayor.
- Restrepo I., S. L. (2007). Avances en investigacion y desarrollo en agua y saneamineto para el cumplimineto de las metas del milenio. En S. L. Restrepo I., *Avances en investigacion y desarrollo en agua y saneamineto para el cumplimineto de las metas del milenio* (págs. 376-378). Cali: Universidad del Valle.
- Robinson T., M. G. (2001). Remediation of dyes in textile effluent. *A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.*, 247-255.
- Rodriguez J., M. H. (2001). *Tratamiento de residuos liquidos de la insdutria de celulosa y textil, en eliminacion de contaminantes por fotocatalisis heterogenea*. La Plata, Argentina.: CYTED.
- Rodriguez S., B. R. (2006). seleccion de cepas de peurotus *Ostreatus* para la decoloracion de efluentes industriales . *Revista mexicana de microbiologia* , 23: 9-15.
- Sarabia Álvarez R. (2002). *Toxicidad y acumulacion de Cadmio en poblaciones de diferentes especies de Artemia* . Burjassot, Valencia: Universidad de Valencia .
- Singh- Rai H., S. M. (2005). Removal of dyes from teh effluents of textile and dyestuff manufacturing industry. *Critical reviews in enviromental science and tecnologia*, 219-238.
- Smith L.O., C. S. (1972). *Quimica Organica*. Barcelona : Reverte S.A.
- Suarez P.L. (2013). Artemia, Alimento de peces y humanos. *Ciencia y Mar* , 49-55.