

**EVALUACION DE LA FOTO-OXIDACION DE ÁCIDO DICLORO ACÉTICO  
EMPLEANDO PERÓXIDO DE HIDRÓGENO COMO AGENTE OXIDANTE EN UN  
REACTOR BATCH**

FELIPE ALBERTO CASAMACHIN RUIZ

UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
SANTIAGO DE CALI  
2012

**EVALUACION DE LA FOTO-OXIDACION DE ÁCIDO DICLORO ACÉTICO  
EMPLEANDO PERÓXIDO DE HIDRÓGENO COMO AGENTE OXIDANTE EN UN  
REACTOR BATCH**

FELIPE ALBERTO CASAMACHIN RUIZ

Proyecto de Grado para optar al título de Ingeniero Químico

Directores

Prof. FIDERMAN MACHUCA MARTÍNEZ

Ing. AUGUSTO ARCE SARRIA

Asesor

Ing. MIGUEL ÁNGEL MUESES M. Sc

UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
SANTIAGO DE CALI  
2012

## **DEDICATORIAS**

A Dios por todas sus bendiciones. A mi Madre por todo su esfuerzo, dedicación, apoyo en los momentos más difíciles y sobre todo por demostrarme el infinito amor y sacrificio de una madre a un hijo.

A mi Padre que desde la paz de Dios está orgulloso por recoger los primeros frutos de una vida de preparación y dedicación.

A mi familia, que intervinieron en este logro y me brindaron su apoyo. A mis amigos por ayudarme en los momentos difíciles de la carrera y por todos los excelentes e inolvidables momentos que vivimos.

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor de este documento agradece a:

A Dios, por la vida.

Profesor Fiderman Machuca Martínez Ph. D y los Ingenieros Augusto Arce y Miguel Ángel Mueses M. Sc por su apoyo durante el proceso, la gestión de los recursos y el aporte académico.

Al grupo de investigación GAOX de la Universidad del Valle por el soporte económico del proyecto.

Laboratorio de microbiología ambiental por su colaboración y préstamo de equipos y materiales.

Laboratorio de Investigaciones y Servicios, Gloria Lasso y monitoras de laboratorio, por su colaboración y préstamo de equipos y materiales.

Escuela de Ingeniería Química por su formación académica.

A todos mis amigos por su apoyo, compañía y verdadera amistad.

## RESUMEN

En un reactor por lotes con un campo radiante de baja energía en dirección axial se estudió la reacción de fotodegradación del ácido dicloroacético (DCA) a dos concentraciones iniciales 60 y 120 ppm de DCA. El volumen de reacción fue de 0,4 l de solución, donde se utilizó el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y Oxígeno ( $O_2$ ) como oxidantes; y dióxido de titanio Aeroxide P25 ( $TiO_2$ ) como catalizador de la reacción. En este estudio se evaluó el efecto de las concentraciones iniciales y las relaciones molares entre el DCA y el  $H_2O_2$ , manteniendo la concentración del catalizador constante (0.3 g/l) y variando las relaciones molares entre el DCA y  $H_2O_2$  de 3 - 10. Así como la comparación de la fotodegradación del DCA con  $H_2O_2$  y del DCA con  $O_2$  disuelto.

El desempeño del proceso se representa en el porcentaje de fotodegradación del DCA. En los experimentos con  $H_2O_2$ , se encontró que para una concentración inicial de 60 ppm DCA se alcanzó un máximo de fotodegradación 31,21% a una relación molar DCA :  $H_2O_2$  igual a 4:1, mientras que para una concentración inicial de 120 ppm de DCA y una relación molar de 5 se encontró que el sustrato se degradó hasta un 26,74% de su concentración inicial en la solución. La oxidación de una solución de 60 ppm de DCA con oxígeno disuelto arrojó un porcentaje de fotodegradación de 21,12 menor que el 31,21 alcanzado por el  $H_2O_2$  a la misma concentración.

A partir de las velocidades iniciales de reacción se construyó un modelo comparativo de Langmuir – Hinshelwood, para comparar los resultados obtenidos por el método del ion cloruro y los datos obtenidos por el modelo con ayuda de las medidas arrojadas por el medidor de carbono orgánico total (COT).

Palabras clave: relación molar, axial, ácido dicloroacético (DCA), carbono orgánico total (COT).

## TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCION .....	- 1 -
2. JUSTIFICACIÓN.....	- 2 -
3. OBJETIVOS.....	- 3 -
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	- 3 -
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	- 3 -
4. MARCO TEÓRICO .....	- 4 -
4.1 ANTECEDENTES.....	- 4 -
4.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN. ....	- 4 -
4.3 FOTOCATALISIS HETEROGENEA. ....	- 6 -
4.4 REACTOR POR LOTES.....	- 7 -
4.5 DIÓXIDO DE TITANIO (SEMICONDUCTOR). ....	- 8 -
4.6 ÁCIDO DICLORO ACÉTICO. ....	- 8 -
4.7 METODOS ANALITICOS. ....	- 9 -
5. METODOLOGÍA .....	- 10 -

5.1 CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR (LÁMPARAS + ABSORBEDOR).....	- 10 -
5.2 EQUIPOS Y REACTIVOS.....	- 10 -
5.3 ESQUEMA EXPERIMENTAL.....	- 12 -
5.4 PREPARACION DE MUESTRAS Y EXPERIMENTACION.....	- 14 -
5.5 PREPARACION MUESTRA PARA ANALISIS EN EL COT.....	- 15 -
6. ANALISIS Y RESULTADOS.....	- 17 -
6.1 RESULTADOS Y CALCULOS.....	- 17 -
6.2 INFLUENCIA DE VARIABLES OPERACIONALES.....	- 19 -
6.2.1 Concentración inicial de DCA.....	- 19 -
6.2.2 Efecto del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :.....	- 21 -
6.2.3 pH:.....	- 22 -
6.2.4 Comportamiento del COT.....	- 24 -
6.2.5 Efecto del oxidante:.....	- 31 -
6.3 RESULTADOS EXPERIMENTACIÓN ORP.....	- 33 -
7. CONCLUSIONES.....	- 35 -
8. RECOMENDACIONES.....	- 37 -

9. BIBLIOGRAFÍA..... - 38 -

ANEXOS..... - 41 -



## LISTA DE TABLAS

**Tabla 1.** Generación de radicales hidroxilo por medio de diferentes PAO's. Método reacción (es) principal (es) Luz necesaria (nm). ..... - 5 -

**Tabla 2.** Concentraciones iniciales Vs Relaciones Molares. .... - 13 -

**Tabla 3.** Frecuencia de muestreo del experimento. .... - 14 -

**Tabla 4.** ORP a 60 y 120 ppm ADCA y varias relaciones molares. .... - 33 -

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Sistema de reactor por lotes. ....	- 7 -
<b>Figura 2.</b> Cámara radiante. ....	- 10 -
<b>Figura 3.</b> Determinador de Carbono orgánico total (TOC). ....	- 11 -
<b>Figura 4.</b> Medidor de Multiparámetros Orión 5 Star .....	- 12 -
<b>Figura 5.</b> Microcentrifuga preparación muestras. ....	- 16 -
<b>Figura 6.</b> Sistema de Bomba de Vacío y Equipo de filtración. ....	- 16 -
<b>Figura 7.</b> Fotodegradación DCA vs tiempo [DCA] 120 ppm (0.12 g/l TiO <sub>2</sub> potencia lámparas 20 W).....	- 19 -
<b>Figura 8.</b> Fotodegradación DCA Vs Tiempo [DCA] 60 ppm (0.12 g/l TiO <sub>2</sub> – Potencia lámparas 20 W).....	- 20 -
<b>Figura 9.</b> pH Vs tiempo DCA Solución 120 ppm DCA.....	- 23 -
<b>Figura 10.</b> pH Vs tiempo DCA Solución 60 ppm DCA.....	- 24 -
<b>Figura 11.</b> 60 ppm DCA Vs Tiempo. ....	- 26 -
<b>Figura 12.</b> 120 ppm DCA Vs Tiempo. ....	- 27 -
<b>Figura 13.</b> 30 ppm DCA vs Tiempo.....	- 27 -

<b>Figura 14.</b> Velocidad DCA vs Concentración inicial. ....	- 28 -
<b>Figura 15.</b> Modelo L – H Vs Multiparámetros 60 ppm DCA R = 4.....	- 30 -
<b>Figura 16.</b> Modelo L – H Vs Multiparámetros 120 ppm ADCA R= 5. ....	- 30 -
<b>Figura 17.</b> Conversión de DCA Vs Tiempo. ....	- 32 -
<b>Anexo 1.</b> Tabla de resultados ensayos fotodegradación.....	- 41 -
<b>Anexo 2.</b> Valores de TOC a 60 y 120 ppm a varias relaciones molares. ....	- 50 -
<b>Anexo 3.</b> Valores de ORP curva construcción Modelo L – H. ....	- 51 -

## 1. INTRODUCCION

Las tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's) son procesos innovadores aplicados principalmente en el área de producción más limpia para el tratamiento y la degradación de sustancias contaminantes. Estas tecnologías se basan en la destrucción de las estructuras químicas orgánicas de los componentes por efecto de reacciones de oxidación-reducción.

En busca de obtener resultados que permitan avanzar en la implementación de esta tecnología a escalas piloto y un posterior uso a escala industrial utilizando radiación solar; los últimos años se han hecho trabajos importantes sobre la fotodegradación de diferentes compuestos para estudios cinéticos entre éstos el ácido dicloroacético (DCA), aprovechando las bondades de este compuesto debido a sus características fisicoquímicas y simplicidad de su reacción de oxidación.

Zalazar, Mueses, Blanco entre otros autores han obtenido resultados importantes con la foto - oxidación del DCA, como Mueses et al [1] quién formuló un modelo predictivo de la degradación del DCA teniendo bajo consideración la geometría y la concentración inicial del DCA, por otro lado Zalazar et al [2] evaluó la foto - oxidación del DCA utilizando el peróxido de hidrógeno como oxidante en un reactor diferencial con recirculación utilizando agua desionizada pura obteniendo 85% de fotodegradación de DCA a una concentración inicial de 30 ppm de sustrato.

En este trabajo se evaluó la foto - oxidación del DCA en un reactor por lotes con radiación axial utilizando como oxidante el peróxido de hidrógeno, el estudio se llevó a cabo con dos concentraciones (60 – 120 ppm de DCA) y relaciones molares del DCA y peróxido de hidrógeno de 3 a 10. Se utilizó como fuente de radiación 6 lámparas de 20 W de potencia y un beaker de 500 ml como reactor, se llevó a cabo el seguimiento de la reacción durante 1 hora, donde se recolecto información de variables de proceso como el pH, temperatura, ion cloruro, oxígeno disuelto, ORP.

Con los resultados de este trabajo se pretende mostrar otra opción de oxidante en la fotodegradación del DCA así como la variación del desempeño fotocatalítico del DCA.

## 2. JUSTIFICACIÓN

El interés de evaluar la foto - oxidación del ácido dicloro acético (DCA) es debido a los avances tan importantes que se han obtenido en el campo de la fotocatalisis heterogénea, esto dado por la simplicidad de la ecuación de estequiometrica y fácil seguimiento experimental de la cinética de fotocatalisis [2, 3, 4].

Investigadores han propuesto este compuesto como una sustancia patrón en actinometría heterogénea dado que cumple con propiedades físicas y químicas que permiten considerarlo como un actinómetro químico válido para las reacciones de fotodegradación heterogénea con partículas suspendidas [1, 3, 4].

Zalazar et al [2] estudiaron la foto - oxidación de DCA empleando peróxido de hidrógeno en lugar de utilizar oxígeno manteniendo como catalizador el dióxido de titanio a dos concentraciones iniciales de DCA (30 – 60 ppm), donde se obtuvieron porcentajes de degradación de DCA a varias relaciones molares, sin embargo no hay una comparación directa entre dos oxidantes como el  $H_2O_2$  y  $O_2$ .

Debido a los pocos trabajos hechos hasta ahora que evalúan la foto - oxidación del DCA empleando sustancias diferentes al oxígeno como oxidante, y falta de una evidencia experimental comparativa directa en las investigaciones hechas hasta ahora de DCA en el área de la catálisis heterogénea, se toma la decisión de evaluar la foto – oxidación del DCA empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, manteniendo el uso del dióxido de titanio como catalizador en esta reacción de fotodegradación en un reactor por lote con radiación axial, para evaluar los posibles beneficios de otros oxidantes diferentes al  $O_2$ . En este caso particular se tiene la premisa de evaluar la degradación del DCA cambiando el oxidante con el fin de ampliar el conocimiento sobre la reacción de degradación y así contribuir al desarrollo del DAC como un compuesto importante en los estudios de catálisis heterogénea.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar el desempeño del fotoreactor por lotes agitado en la degradación del ácido dicloroacético, utilizando  $H_2O_2$  como oxidante.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Evaluar la foto - oxidación del ácido dicloro acético empleando peróxido de hidrógeno como oxidante y dióxido de titanio como catalizador en un reactor por lotes con radiación axial.
- ✓ Proporcionar información técnica sobre el uso del peróxido de hidrogeno como oxidante en la foto - oxidación de DCA en un foto - reactor por lotes con agitación continua.
- ✓ Obtener la relación de sustrato ( $DCA + H_2O_2$ ) en la cual se alcance el mayor porcentaje de degradación del DCA a dos concentraciones iniciales de DCA.
- ✓ Comparar los desempeños de la degradación del DCA utilizando dos oxidantes como peróxido de hidrógeno y oxígeno a las mismas condiciones de operación (concentración de DCA, concentración de catalizador, flujo lumínico y geometría del reactor).

## **4. MARCO TEÓRICO**

### **4.1 ANTECEDENTES.**

La fotodegradación del ácido dicloro acético es muy utilizada debido a la simplicidad de su ecuación estequiométrica y fácil seguimiento durante la reacción, lo cual a generado que autores como Zalazar et al [3] hayan estudiado la cinética de la reacción.

Blanco et [5 ,6] al obtuvieron mejores rendimientos en la fotodegradación del DCA en reactores con radiación policromática y difusa a bajas concentraciones de DCA, así como la importancia que tiene la geometría del reactor y el flujo lumínico.

Zalazar et al [2] realizaron un estudio en un reactor diferencial donde se empleó el peróxido de hidrogeno como oxidante en la foto - oxidación del DCA obteniendo resultados del 85% de fotodegradación de DCA con relaciones molares entre el  $H_2O_2$  y el DCA de 3 a 10, así como la estrecha relación entre los porcentajes de fotodegradación del DCA y las concentraciones iniciales del DCA y la influencia en el desempeño de la fotodegradación del mismo; también se evaluó la incidencia de variables físico - químicas como el pH de la solución obteniendo valores entre 3.0 y 3.5 de pH a lo largo de la reacción, pero cabe resaltar que no se hizo la comparación con otro oxidante bajo las mismas condiciones de proceso para así poder comparar los desempeños de la fotodegradación bajo oxidantes diferentes.

Por otro lado Mueses et al [1] realizaron el estudio de la fotodegradación del DCA en diferentes geometrías, empleando como oxidante el Oxigeno disuelto en el aire, obteniendo así un modelo para evaluar la foto-oxidación del DCA basados en dos parámetros de entrada la geometría del reactor (Tubular, Axial, CPC) como el factor más influyente y la concentración inicial del DCA alcanzando un error menor al 3.5% y un coeficiente de correlación del 0.98.

### **4.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN.**

Los PAO's emplean técnicas químicas, fotoquímicas, sonoquímicas o radiolíticas en combinación con oxidantes y catalizadores, generando radicales hidroxilo ( $OH^*$ ) para degradar contaminantes tóxicos o no biodegradables produciendo

intermedios biodegradables o menos tóxicos, CO<sub>2</sub> e iones inorgánicos [7]. Las reacciones por las cuales los radicales hidroxilos atacan las moléculas orgánicas son la abstracción de hidrógeno, adición electrofílica, la transferencia de electrones y las reacciones entre radicales [8]. Los radicales hidroxilos son especies reactivas extraordinarias, atacan muchas de las moléculas orgánicas con velocidades de reacción del orden de 10<sup>6</sup>- 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, se caracterizan por la baja selectividad para hacerlo, lo cual es un atributo útil para un oxidante utilizado para el tratamiento de aguas residuales y para resolver problemas de contaminación.

La versatilidad de los PAO's y las diferentes formas para la producción de radicales hidroxilo hacen esta tecnología más atractiva [9], los métodos más comunes para la generación de radicales OH• en PAO's son los presentados en la Tabla No 1. [8]

**Tabla 1.** Generación de radicales hidroxilo por medio de diferentes PAO's. Método reacción (es) principal (es) Luz necesaria (nm).

Método	Reacción (es) principal(es)	Luz necesaria (nm)
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + hv → 2OH•	λ < 310
UV/O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> + hv → O <sub>2</sub> + OD OD + H <sub>2</sub> O → 2OH•	λ < 310
UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + hv → O <sub>2</sub> + OH• + OH <sub>2</sub> •	λ < 310
UV/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> + hv → TiO <sub>2</sub> (e <sup>+</sup> + h <sup>+</sup> ) TiO <sub>2</sub> (h <sup>+</sup> ) + OH <sup>-</sup> → TiO <sub>2</sub> + OH•	λ < 380
UV/ TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> + hv → TiO <sub>2</sub> (e <sup>+</sup> + h <sup>+</sup> ) TiO <sub>2</sub> (h <sup>+</sup> ) + OH <sup>-</sup> → TiO <sub>2</sub> + OH• H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → OH <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	λ < 380
UV/ TiO <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	TiO <sub>2</sub> + hv → TiO <sub>2</sub> (e <sup>+</sup> + h <sup>+</sup> ) TiO <sub>2</sub> (h <sup>+</sup> ) + OH <sup>-</sup> → TiO <sub>2</sub> + OH• S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + e <sup>-</sup> → SP <sup>4+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	λ < 380
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> Fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + OH• + OH <sup>-</sup>	-----
UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe Fotofenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + OH• + OH <sup>-</sup> Fe <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + hv → Fe <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup> + OH <sub>2</sub> •	λ < 580



Aunque el fuerte potencial de los PAO es ampliamente reconocido, sus costos de operación para la oxidación total de sustancias orgánicas peligrosas son relativamente altos en comparación con los tratamientos biológicos convencionales. Además, la destrucción total de los contaminantes no es necesaria.

Si bien los costos de operación son más altos que los tratamientos biológicos, los PAO's se usan como complemento para el aumento de la biodegradabilidad de aguas residuales que contengan compuestos biorecalcitrantes o resistentes a otros tratamientos (Malato & colaboradores, 2003) [8].

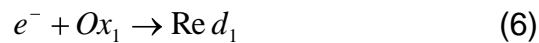
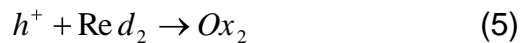
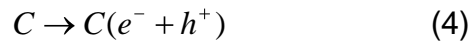
### 4.3 FOTOCATALISIS HETEROGENEA.

Dentro de la fotocatalisis se tienen dos tipos de técnicas: procesos homogéneos o procesos mediados por compuestos férricos en donde el sistema empleado esta en una sola fase y los procesos heterogéneos, los cuales son mediados por un semiconductor como catalizador.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta por un sólido semiconductor de fotones de luz, (fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha) visible o UV, con energía suficiente, igual o superior a la energía del gap del semiconductor,  $E_{gap}$ . La fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante la presencia de un catalizador. El catalizador activado por la absorción de luz, acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de un estado excitado  $C^*$ .



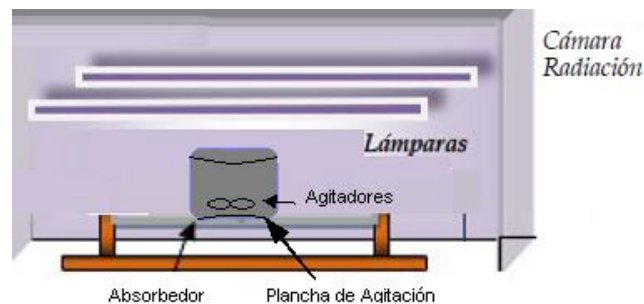
En el caso del proceso heterogéneo, la interacción de un fotón produce la aparición de un electrón – hueco ( $e^-$  y  $h^+$ ), y el catalizador usado será un semiconductor. En este caso los electrones excitados son transferidos a la especie reductora ( $Ox_1$ ) al mismo tiempo que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable ( $Red_2$ ) la cual ocupa los espacios huecos; de esta manera el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado [9, 10].



#### 4.4 REACTOR POR LOTES.

El fotoreactor fotocatalítico por lotes axial es un cilindro de vidrio PYREX® aislado lumínicamente con recubrimiento de aluminio en las caras radiales e inferior, con agitación magnética suministrada por un plancha magnética. La altura del reactor es de 126 mm, un diámetro interno de 98mm, y el volumen de reacción es de 400 ml ( $V_R/V_T=0,8$ ).

La cámara radiante consta de un sistema emisor ubicado en la parte superior y está conformado por 6 lámparas negras Opalux T8-FLUBLB de 20 W [18]. Véase Figura 1.

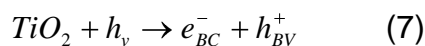


**Figura 1.** Sistema de reactor por lotes.

#### 4.5 DIÓXIDO DE TITANIO (SEMICONDUCTOR).

El  $TiO_2$  es el semiconductor más usado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a corrosión fotoquímica y química, es abundante y económico, además posee un *gap* de energía de 3,2 eV que puede ser excitado con luz UV de  $\lambda < 387$  nm, la cual puede ser aportada por la luz solar o lámparas ultravioleta como las mencionadas anteriormente. El producto tiene 99,5 % de pureza, posee un área superficial de  $50 \pm 15$  m<sup>2</sup> y un diámetro promedio de 21 nm. En solución se encuentra típicamente en agregados primarios de 0,1  $\mu$ m de diámetro.

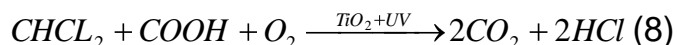
Con la absorción de un fotón de longitud de energía mayor que la  $E_{gap}$  (3,2 eV) un electrón de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción, generándose un hueco en la primera.



Tanto el electrón promovido como el hueco pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas debido a que el hueco es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor [11].

#### 4.6 ÁCIDO DICLORO ACÉTICO.

Este compuesto debido a sus propiedades fisicoquímicas se permite considerarlo como un actinómetro químico válido para reacciones de fotodegradación heterogénea con catalizadores sólidos suspendidos [1, 3, 4]. Esto debido a que la reacción no presenta fotólisis directa y reacciones competitivas que puedan variar o perturbar los datos de la investigación.



La degradación del DCA se basa en el ataque directo del ion dicloroacetato ( $CCl_2 - COO^-$ ) por los huecos ( $h^+$ ) fotogenerados por la excitación del catalizador. El oxígeno por su parte es el aceptor de electrones ( $e^-$ ) fotogenerados, que mejora el

proceso de fotodegradación por la formación de radicales súperóxido  $O_2^{\cdot-}$  además de controlar la etapa de oxidación fotocatalítica y de reducir la probabilidad de recombinación  $e^-/h^+$  [3]. Por otro lado se sabe que la fotodegradación de DCA, al igual que todos los procesos fotocatalíticos heterogéneos, depende no solo del catalizador, sino también de variables de proceso como el pH, el flujo luminoso, la concentración del sistema y la geometría del reactor. Con relación a la geometría y concentración inicial del sustrato, investigaciones previas reportadas en la literatura [1, 2] indican que se obtienen mejores rendimientos globales de fotodegradación en reactores irradiados con radiación policromática directa y difusa a concentraciones bajas de sustrato.

El utilizar soluciones diluidas de DCA permiten obtener pH entre 3,2 – 6,5 dependiendo de la concentración lo cual ayuda al proceso [1, 2]. La concentración del sustrato puede afectar las velocidades de recombinación y la actividad del catalizador por efectos de turbidez o neutralización de superficie activa [12].

#### **4.7 METODOS ANALITICOS.**

La mineralización de contaminantes orgánicos no sigue modelos simples de reacción ni cinéticas de orden cero. Las constantes de velocidad de reacción globales no pueden ser calculadas y generalmente no son muy útiles. El Carbón orgánico Total (TOC por sus siglas en inglés) es un parámetro estándar fácil de manejar en tecnologías de tratamiento de aguas residuales y generalmente es el parámetro objetivo en las tecnologías fotocatalíticas [8, 12, 13]. El TOC es un parámetro suma varios centenares de productos que participan de las reacciones y con el que se puede medir nivel de degradación de materia orgánica.

El decrecimiento en las concentraciones de TOC o carbono orgánico disuelto es representativo de las reacciones oxidativas que ocurren en los tratamientos fotocatalíticos [15]. Este decrecimiento se debe a la mineralización de los compuestos madre e intermedios. La disminución lenta del TOC el contaminante principal indica la acumulación de productos intermedios [15], generalmente la estructura química de los intermedios es desconocida, pero igualmente el TOC es usado como parámetro de evaluación de la degradación de un sustrato orgánico [16]. Para el seguimiento de productos intermedios producidos mediante procesos fotocatalíticos generalmente se utilizan técnicas como cromatografía de gases y en fase líquida, y cromatografía de iones. En el caso de acoples biológicos se utilizan ensayos de toxicidad y análisis de biodegradabilidad.

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1 CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR (LÁMPARAS + ABSORBEDOR).

Se utilizó como material de construcción de la cámara radiante acero inoxidable, las medidas de la cámara son de (A= 0,65 m, L= 1,2 m, H= 0,6m), el flujo luminoso es suministrado por 6 lámparas negras Opalux T8-FLUBLB de 20W de potencia, ubicadas en la parte superior de la cámara a una altura del reactor de 30 cm.

El reactor es un beaker de vidrio PYREX® de 500 ml, el cual es aislado lumínicamente con papel de aluminio en sus caras radial e inferior; con el propósito de direccionar el flujo lumínico de forma axial. La agitación mecánica se llevó a cabo por una plancha y agitadores magnéticos.



**Figura 2.**Cámara radiante.

### 5.2 EQUIPOS Y REACTIVOS.

Una vez construido el sistema de reacción se llevó a cabo la consecución de los equipos y materiales a utilizar.

**El ácido dicloro acético grado analítico Merck® CAS 79-43-6** se utilizo para preparar las soluciones a unas concentraciones de 60 y 120 ppm DCA, dado que varios autores han trabajado en estas concentraciones obteniendo buenos resultados en el desempeño de la reacción de degradación del DCA [1, 2].

**Un electrodo selectivo de iones cloruro:** es el equipo con el que se llevó a cabo el seguimiento de la reacción, registra la variación del ion cloruro. Equipo del Grupo de investigación GAOX.

**Agua desionizada mlq:** La cantidad para elaborar las diluciones de DCA será suministrada por el laboratorio de biología molecular de la Universidad del Valle.

**Peróxido de hidrógeno - Dióxido de titanio:** fueron adquiridos por el estudiante y el grupo de investigación de la Escuela de Ingeniería química, respectivamente.

**Analizador de carbono orgánico total (COT):** El equipo TOC VCPH Shimadzu es el equipo utilizado para medir carbono orgánico total y hacer seguimiento a la fotodegradación del DCA durante el tiempo de trabajo, el equipo será suministrado por el grupo de investigación de catálisis heterogénea de la escuela de ingeniería química de la universidad del Valle.



**Figura 3.** Determinador de Carbono orgánico total (TOC).

**Oxímetro ORION® - 330 WT-W:** Este equipo es el que permite medir el oxígeno disuelto en el reactor CSTR.

**Medidor de Potencial de óxido - reducción (ORP):** es el equipo que permitió seguir el comportamiento del oxidante en el tiempo, mediante la caída de potencial.



**Figura 4.** Medidor de Multiparámetros Orión 5 Star

### 5.3 ESQUEMA EXPERIMENTAL.

En el esquema experimental se tuvieron en cuenta los aportes hechos por otros autores en la foto degradación del DCA, resaltando que Zalazar et al [2] evaluaron la foto – oxidación del DCA empleando peróxido de hidrógeno a unas relaciones molares de sustrato (Agua + DCA) /  $H_2O_2$  entre 0 – 35, utilizando un sistema cerrado con recirculación ayudado por una bomba donde se emplea un reactor tubular con reflectores para la luz, los autores obtuvieron los mejores resultados con relaciones molares entre 3,0 – 10,0 para unas concentraciones iniciales de DCA de 60 - 30 ppm.

Buscando una comparación entre los resultados propuestos por Zalazar et al y los resultados obtenidos en el estudio hechos en este trabajo; se empleó reactor por lotes (discontinuo) con radiación axial, por ende los experimentos se realizarán a dos concentraciones iniciales y variando las relaciones molares de sustrato entre 3,0 – 10,0, rango en el cual Zalazar et al obtuvieron los mejores porcentajes de fotodegradación.

$$R = \frac{[H_2O_2]}{[DCA]_0} \quad (9)$$

R: Relación molar

**Tabla 2.**Concentraciones iniciales Vs Relaciones Molares.

	R=3	R=4	R=5	R=6	R=7	R=8	R=9	R=10
Solución 60 ppm DCA								
Solución 120 ppm DCA								

Por otro lado se realizó una prueba experimental para comprobar que el DCA no sufre reacciones de fotólisis directa a las condiciones de flujo luminoso del sistema del reactor, esta consiste en someter una solución de DCA a 60 ppm sin dióxido de titanio y radiación lumínica con el fin de medir la posible degradación del DCA.

La cantidad de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) a emplear se fijó en 0.3 g/l de solución debido a los estudios realizados por Colina et al [17]. La variable de respuesta está dada por el porcentaje de fotodegradación del DCA, se describe a continuación [11]:

$$\%F = \frac{C_{DCA,0} - C_{DCA,t}}{C_{DCA,0}} * 100 \quad (10)$$

El seguimiento de la reacción se llevó a cabo durante una hora para cada experimento, el muestreo se realizó como la Tabla 3 lo representa.



**Tabla 3.**Frecuencia de muestreo del experimento.

Muestra No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tiempo (min)	0	0.5	1.0	2.5	5	10	20	30	40	60

Con el fin de comparar el porcentaje de degradación utilizando el peróxido de hidrógeno como oxidante se realizó una prueba en similares condiciones oxidando el DCA con oxígeno disuelto en el aire; teniendo como premisa la obtención de datos experimentales comparativos bajo las mismas condiciones de proceso.

Por otro lado se realizó una prueba experimental para comprobar que el DCA es una sustancia que se comporta como una sustancia actinométrica, esta consiste someter una solución de DCA a 60 ppm más dióxido de titanio sin exponer a radiación con el fin de medir la posible degradación del DCA verificando así que el DCA es una sustancia actinométrica que se oxida a dióxido de carbono y ácido clorhídrico ayudada por radiación catalizada por el TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® Degussa P-25.

La cantidad de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como catalizador utilizado fue de 0,3 g TiO<sub>2</sub> por litro de solución debido a los estudios realizados por Colina et al [17].

#### **5.4 PREPARACION DE MUESTRAS Y EXPERIMENTACION.**

Las concentraciones en que se evaluó la foto – oxidación serán entre 60 y 120 ppm de DCA, el procedimiento de preparación de las muestras es mencionado a continuación:

- Se dosifica 400 ml de agua desionizada al reactor bacht.
- Con ayuda de una micro pipeta se agrega 0,155 o 0,31 ml de DCA al volumen de 400 ml, con el fin de preparar la solución indicada.

- De la misma manera se procede a alimentar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, según la relación molar que se requiera preparar, véase **Tabla 2**.
- Pesar en una balanza analítica 0,12 g de dióxido de titanio.
- Agitar la muestra durante 0,5 min en una plancha con agitadores magnéticos.
- Muestrear 30 ml de solución para someter a los análisis de ión Cl<sup>-</sup>, pH, O<sub>2</sub> y TOC, definiendo así las condición inicial de la muestra y la culminación de la fase oscura del experimento, ya que a partir de este momento se enciende las lámparas y la muestra empieza a degradarse.
- Encender lámparas (Fase Iluminada). Tiempo cero de la fotodegradación.
- Los valores de las variables de la concentración de ion cloruro [Cl<sup>-</sup>], concentración de oxígeno [O<sub>2</sub>], pH. Se determinaron con ayuda del medidor multiparámetros con la frecuencia establecida según la **Tabla 3**.

## 5.5 PREPARACION MUESTRA PARA ANALISIS EN EL COT.

Una vez se realizan las pruebas a las diferentes relaciones molares en las dos concentraciones iniciales se toman una muestra inicial y una muestra final para medir el carbono orgánico antes del proceso de fotodegradación y al final de la prueba para determinar la cantidad de carbono orgánico degradado.

Para el análisis de las muestras en el COT (Analizador de carbono orgánico total) se separa físicamente el catalizador de la muestra, este proceso se describe a continuación:

- Se vierte la muestra a un tubo de vidrio y posteriormente se ubica en la Micro centrifuga Medilite Thermo IEC, del laboratorio de la escuela de ingeniería química, se centrifuga por 4 minutos.



**Figura 5.** Microcentrifuga preparación muestras.

- Una vez se centrifugo la muestra, fue sometida a un proceso de filtración a vacío con ayuda de una bomba de vacío – 300 Boeco.



**Figura 6.** Sistema de Bomba de Vacío y Equipo de filtración.

- Una vez filtradas las muestras se diluyeron 2.5 ml de muestra en 30 ml de agua desionizada.
- Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Microbiología Ambiental de la escuela de Ingeniería Sanitaria.

## 6. ANALISIS Y RESULTADOS

### 6.1 RESULTADOS Y CALCULOS.

Los resultados experimentales obtenidos muestra el grado de fotodegradación del DCA a dos concentraciones iniciales de 120 y 60 ppm en un reactor por lotes con radiación axial, permitiendo así conocer el comportamiento de la fotodegradación del DCA a diferentes concentraciones y la influencia de la cantidad de oxidante empleado en cada caso. Los resultados obtenidos a 60 y 120 ppm de DCA se comparan con los obtenidos al fotodegradar el DCA a 60 ppm con O<sub>2</sub>.

La cantidad de DCA fotodegradado se calculó con ayuda del cambio del valor de ion Cloruro en el volumen de reacción a través del tiempo, el valor lo suministro el multiparámetros y electrodo de ion selectivo pertenecientes a la Escuela de Ingeniería química. Este valor indica la cantidad de ácido clorhídrico formado en la reacción a través del tiempo.

El valor del ion cloruro se relaciona con los átomos de cloro presentes en la molécula de ácido Clorhídrico (HCl) formada, una vez se tiene la cantidad de HCl producido por la reacción de fotodegradación se relaciona estequiométricamente con la cantidad de DCA degradado necesario para producir el ácido Clorhídrico (HCl); haciendo énfasis en que se asume que no hay compuestos intermedios y que las relaciones molares se mantienen como lo describe la Ecuación (8). El cálculo se describe continuación:

Para hallar la cantidad de DCA que se foto - oxido en la solución de 120 ppm de DCA, un volumen de reacción de 0,4 l y una relación molar de 3, se toma el valor suministrado por ion cloruro.

$$10,20 * 10^{-3} \frac{g Cl^{-}}{l\text{solución}} * \frac{1 mol HCl}{35,4 g\text{Cloro}} * \frac{1 mol deDCA}{2 mol deHCl} * \frac{128,9 g DCA}{1 mol DCA} * \frac{1 mg DCA}{10^{-3}g DCA}$$
$$= 18,57 \frac{mgDCA}{l\text{solucion}}$$

La concentración remanente de DCA en la solución después de la foto – oxidación es la diferencia de la concentración inicial con la cantidad foto – oxidada. Para el cálculo del porcentaje de fotodegradación de DCA se utiliza la Ecuación (10) para una concentración de 120 ppm y una relación de 3 es:

$$\% \text{ Fotodegradación} = \frac{47,89 \text{ mgDCA} - 40.611 \text{ mgDCA}}{47,89 \text{ mgADCA}} * 100 = 15,20 \%$$

Los valores de fotodegradación para cada una de las relaciones molares a las concentraciones iniciales de 60 y 120 ppm DCA se muestran en el Anexo 1.

El porcentaje de fotodegradación se determinó con la ayuda del determinador de carbón orgánico total (COT), la cantidad de DCA fotodegradado se calculó con el número de átomos de carbono en la molécula de DCA como se ilustra a continuación.

$$\frac{10,80 \cdot 10^{-3} \text{ gCarbono}}{\text{litro de solución}} * \frac{1 \text{ mol de Carbono}}{12 \text{ gcarbono}} * \frac{1 \text{ mol DCA}}{2 \text{ moles carbono}} * \frac{128,9 \text{ gDCA}}{1 \text{ mol de DCA}} * \frac{1 \text{ mgDCA}}{10^{-3} \text{ gDCA}} = 57,98 \frac{\text{mg DCA}}{\text{litro solución}}$$

Los datos de los análisis del COT se registran en el Anexo 2.

## 6.2 INFLUENCIA DE VARIABLES OPERACIONALES.

### 6.2.1 Concentración inicial de DCA.

El efecto de concentración inicial para una misma geometría y flujo lumínico, se refleja mejores resultados de la reacción a concentraciones iniciales más bajas de DCA (véanse Figuras 7 y 8). Esto se atribuye a la efectividad del ataque de los huecos ( $h^+$ ) libres fotogenerados [18].

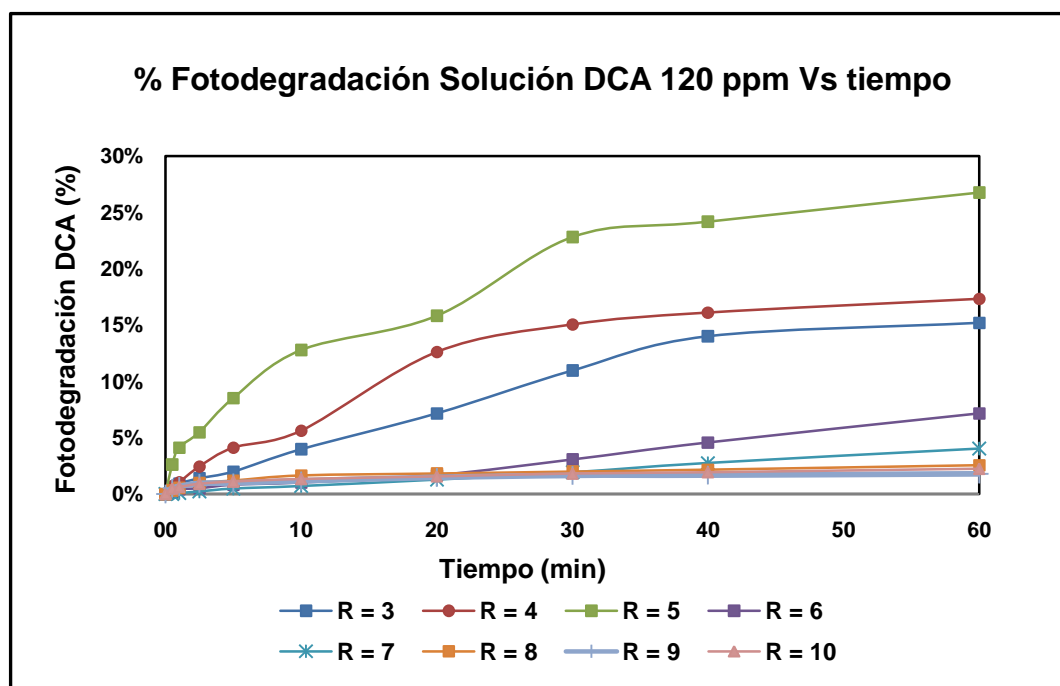
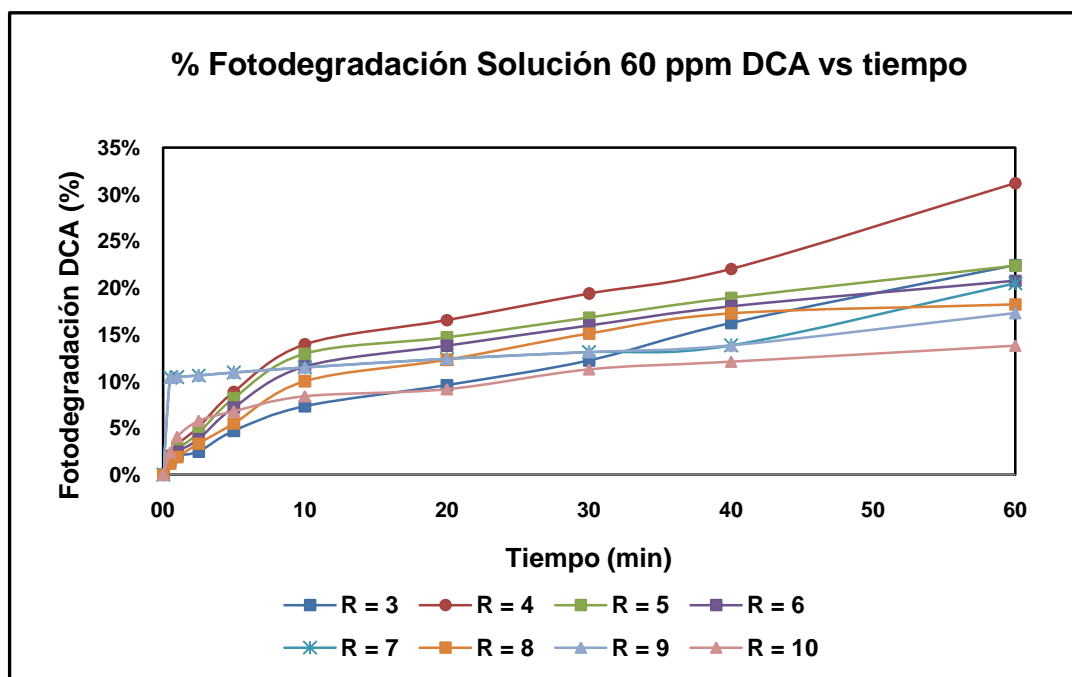


Figura 7. Fotodegradación DCA vs tiempo [DCA] 120 ppm (0.12 g/l  $TiO_2$  – potencia lámparas 20 W).



**Figura 8.** Fotodegradación DCA vs tiempo [DCA] 60 ppm (0.12 g/l TiO<sub>2</sub> – potencia lámparas 20 W)

La fotodegradación de DCA, es una oxidación inducida por el ataque de los h<sup>+</sup> [2]. Para la misma cantidad de energía absorbida (una misma geometría, flujo luminoso constante y concentración de catalizador), la excitación del semiconductor será posiblemente la misma y, por ende, los h<sup>+</sup> generados [18]; así, la fotodegradación será una función de las concentraciones.

Para concentraciones más altas de DCA hay mayor presencia de un anión dicloroacetato y, posiblemente, mayor adsorción de moléculas en la superficie del semiconductor. Esto afecta las propiedades catalíticas del sólido, por efecto de adsorción de moléculas del sustrato, el tipo de enlaces superficiales formados y el potencial redox [19], en términos generales disminuyendo el área activa del catalizador. El efecto se ve reflejado en los valores ácidos de pH obtenidos, mientras que para la solución de 120 ppm DCA y relación molar de 5 se dieron valores de pH entre 2,65 – 2,80, para la solución de 60 ppm DCA y una relación molar de 4 se obtiene valores de pH de 3,48 – 3,50.

La superficie del semiconductor es positivamente cargada para pH menores al ZPC (ZPC  $\text{TiO}_2 = 6,5$ ), por lo cual habría mayor afinidad electrostática con los aniones dicloroacetato, así obtendría mayor presencia de moléculas adsorbidas sobre la superficie, generando neutralización del potencial superficial del catalizador [19].

Este hecho es una limitante para el proceso de fotodegradación puesto que las reacciones fotoinducidas consideran el ataque de los  $h^+$  a las moléculas adyacentes contenidas en el plano superficial de la partícula y no las moléculas adsorbidas [18, 20, 21]. A concentraciones bajas de DCA, la velocidad de recombinación de especies fotogeneradas ( $e^- / h^+$ ) es mayor, el ataque de los  $h^+$  es más efectivo por la baja presencia local de moléculas en el plano superficial de la partícula, reflejándose en una mayor velocidad global de fotodegradación.

#### 6.2.2 Efecto del $\text{H}_2\text{O}_2$ :

Los estudios hechos hasta el momento donde se ha empleado UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  para degradar compuestos orgánicos han reportado que hay una relación molar óptima entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la sustancia orgánica en este caso el DCA [20]. Cuando la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es demasiado baja, normalmente su coeficiente de absorción a la radiación es más débil a estas longitudes de onda, la velocidad de reacción es lenta al inicio de la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  [2].

La velocidad de reacción es lenta para la solución inicial de 120 ppm DCA como se puede observar en la Figura. 7, las altas concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  hacen que el se convierta en un consumidor de radicales hidroxilo volviéndose una competencia para la degradación del DCA y la disminución de la velocidad de reacción de la fotodegradación. Además, un exceso en las concentraciones  $\text{H}_2\text{O}_2$  lleva a tener otros inconvenientes, a veces el efluente del tratamiento no se puede descargar por el exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por ejemplo, si subsecuente al proceso de oxidación se envía a un supuesto tratamiento biológico se tendrían problemas, puesto actúa como un potente desinfectante afectando directamente la vida de los microorganismos del bioreactor además de afectar directamente en la viabilidad económica del proceso [22].



Zalazar et al (2006) utilizaron un sistema cerrado con recirculación ayudado por una bomba donde se emplea un reactor con reflectores para la luz y un tiempo de reacción de 4 horas, donde encontraron que la fotodegradación del DCA es la mejor para una relación molar entre 3 y 10, mientras que en este trabajo el sistema experimental utilizado es un reactor por lotes con radiación axial, donde se encontró un máximo en la fotodegradación de DCA cuando la relación molar es 5 y la concentración inicial es de 60 ppm, y para la concentración inicial de 120 ppm DCA se alcanzó el mayor punto de fotodegradación con una relación molar de 4. Como se puede ver hay similitud del comportamiento de la fotodegradación de este sistema con el empleado por Zalazar et al (2006), aunque cabe resaltar que el sistema de Zalazar et al alcanzo resultados de porcentajes de fotodegradación hasta del 85% DCA tras 4 horas.

### 6.2.3 pH:

Como se puede observar en las figuras 9 y 10 los pH obtenidos en los experimentos para las concentraciones iniciales de 60 y 120 ppm de DCA están por debajo de 3,48 y 3,13 y un rango entre 2,5 y 3,5 [2]; lo cual favorece notablemente a la reacción de fotodegradación con el fin de evitar una competencia con iones carbonato y bicarbonato, estos pueden disminuir la cantidad de radicales hidroxilo, en las gráficas se demarca el comportamiento constante del pH durante toda la reacción, lo que favorece el proceso desde el punto de vista económico, ya que mantener un pH inducido a condiciones constantes es costoso; debido a las materias primas y equipos de control para hacerlo.

Zalazar et al [2] (2006) estudiaron el comportamiento del pH, donde se fijo el pH de una solución de 60 ppm de DCA en 9,13 con ayuda de una solución de NaOH y comparo con la variación del pH en una solución de la misma concentración.

Se observa que las velocidades de reacción del DCA son similares después de los primeros 250 minutos. ( $R^0$ : velocidad de reacción).

$$R^0 \text{ ADCA (pH = 3, 45)} = 1,62 \pm 0,02 * 10^{-3} \text{ mM s}^{-1}$$

$$R^0 \text{ ADCA (pH = 9, 13)} = 1,64 \pm 0,02 * 10^{-3} \text{ mM s}^{-1}$$

Como se puede ver en las figuras 9 y 10, el pH para una solución de 120 ppm de DCA esta en valores de pH entre 2,51 – 3,13 mientras que para la solución de 60 ppm DCA se obtienen valores de pH ente 2,69 – 3,50, lo que permite concluir que la formación de moléculas de HCl se da desde el inicio de la reacción y que esta variable no afecta las velocidades de reacción a las dos concentraciones iniciales.

Las figuras 9 y 10 se describen el comportamiento del pH durante el tiempo de reacción para cada una de las relaciones molares (R)

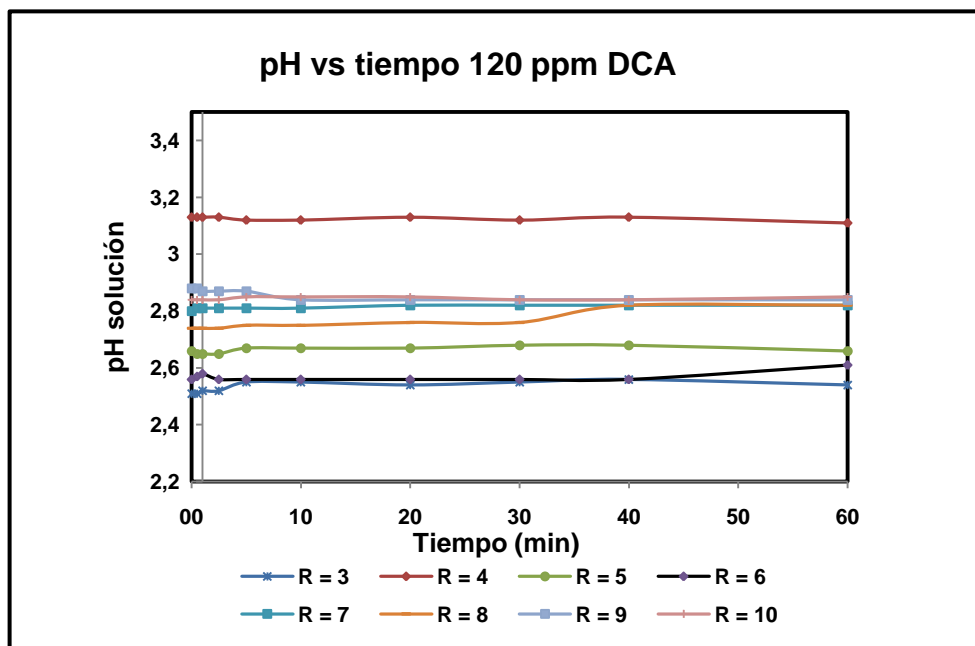


Figura 9.pH Vs tiempo DCA Solución 120 ppm DCA.

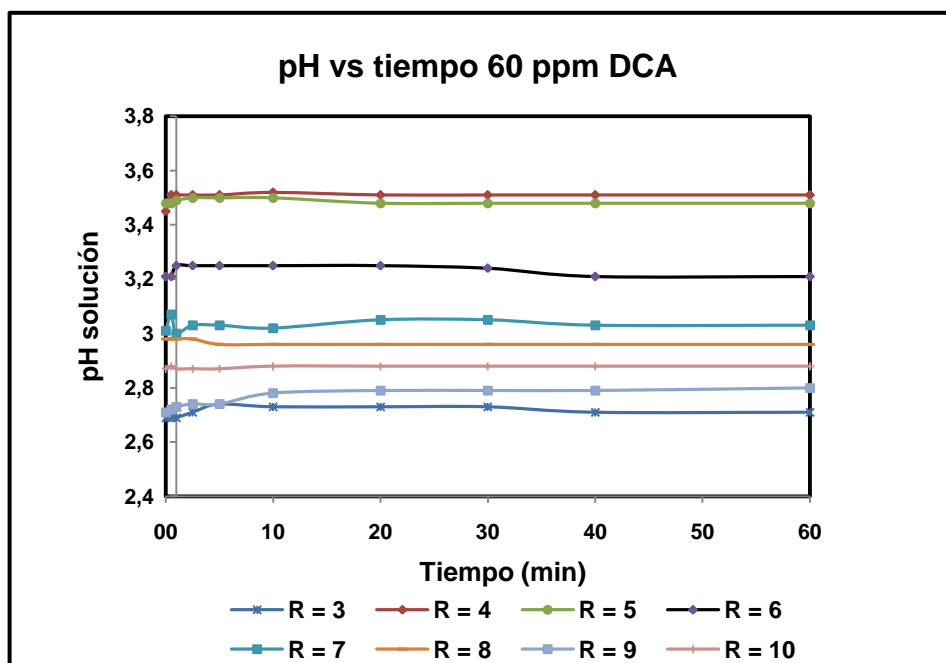


Figura 10. pH Vs tiempo DCA Solución 60 ppm DCA.

#### 6.2.4 Comportamiento del COT.

Con el ánimo de comparar los resultados experimentales se construyó una línea de tendencia utilizando el modelo de Langmuir– Hinshelwood, el cual indica que la velocidad de reacción es proporcional a la superficie del  $TiO_2$  cubierta por el sustrato [23].

$$\frac{1}{\left(-\frac{dTOC}{dt_{30W}}\right)_{t=0}} = \frac{V_t}{k_{ap}K} \left(\frac{1}{TOC_0}\right) + \frac{1}{k_{ap}}$$

(11)

Donde:

$K_{ap}$  = Constante aparente de reacción mg/min

K= Constante de adsorción l/mg.

Los términos en paréntesis son las variables.

$$Y = \frac{1}{\left(-\frac{dTOC}{dt_{30W}}\right)_{t=0}}$$

$$X = \frac{1}{TOC_0}$$

La pendiente y el intercepto son:

$$m = \frac{V_t}{k_{ap}K}$$

$$b = \frac{1}{k_{ap}}$$

Donde el tiempo  $t_{30W}$  fue dado por:

$$t_{30W} = t \frac{I_{G,UV}}{I_{G,UV}^o}$$

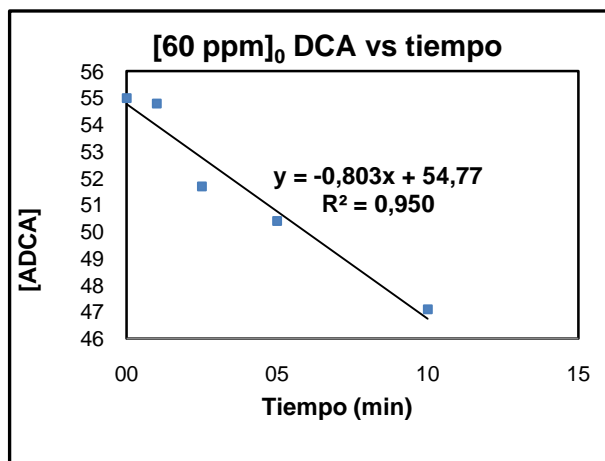
$I_{G,UV}$ : Intensidad de radiación experimental constante 30 W/m<sup>2</sup>.

$I_{G,UV}^o$ : Intensidad de radiación experimental estándar.

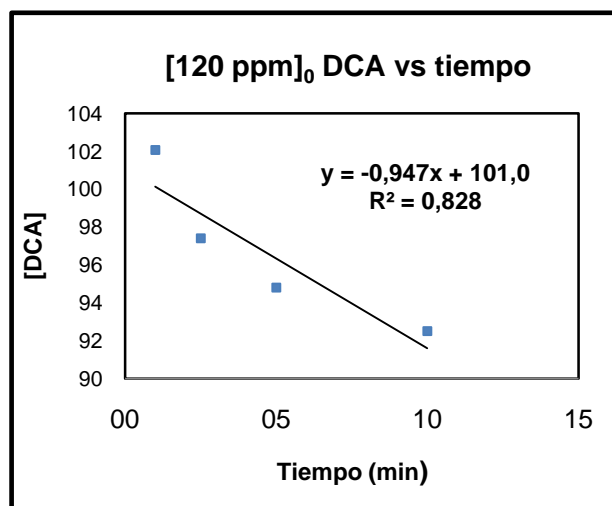
Como la intensidad de radiación es constante debido a que las lámparas son siempre las mismas el valor de  $t_{30W}$  es igual al tiempo de experimentación.

Para hallar los parámetros de las expresiones anteriores del modelo se utiliza el método de las velocidades iniciales, el cual consiste en encontrar la tendencia lineal del inicio de la reacción de fotodegradación a varias concentraciones iniciales. Se trabajaron concentraciones iniciales de 30, 60 y 120 ppm de DCA.

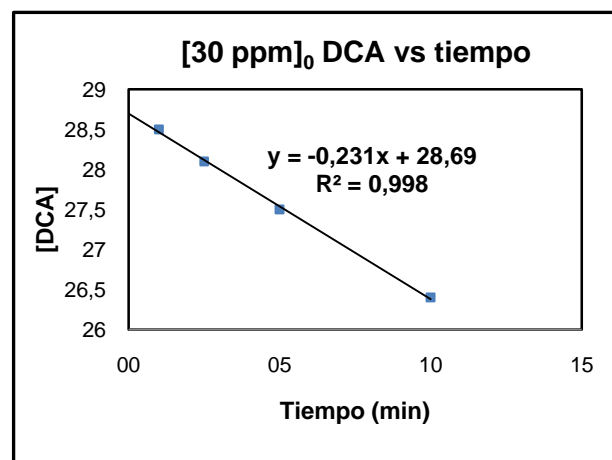
En las Figuras 11- 12 -13 se representa el comportamiento del DCA durante los primeros 10 minutos de reacción, espacio de tiempo donde se observa un comportamiento lineal; se toman los puntos que mejor se correlacionan entre si para tomar la ecuación lineal.



**Figura 11.** 60 ppm DCA Vs Tiempo.

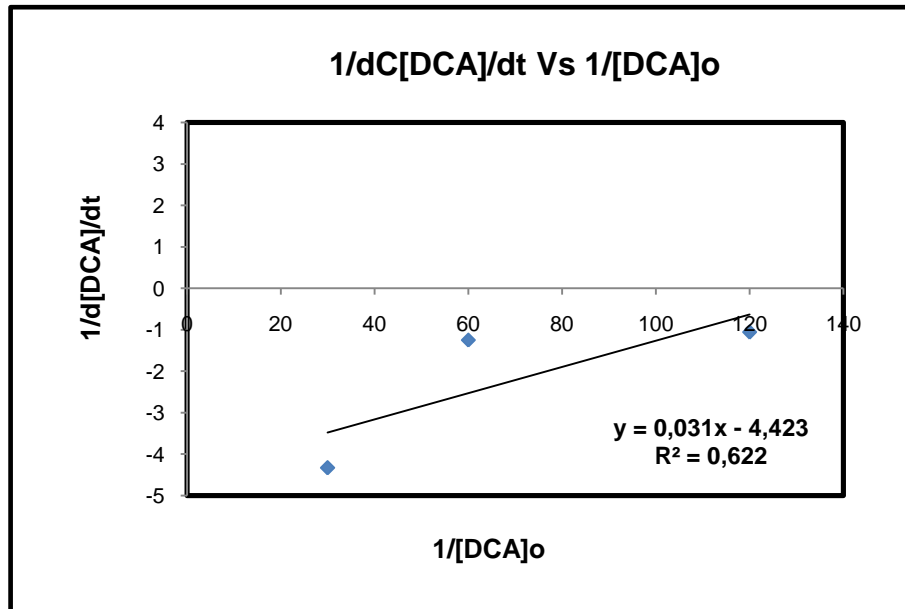


**Figura 12.** 120 ppm DCA Vs Tiempo.



**Figura 13.** 30 ppm DCA vs Tiempo.

Con los valores de las pendientes de cada una de las ecuaciones se graficó el inverso de las pendientes versus la concentración inicial. Como se ilustra en la Figura 14.



**Figura 14.** Velocidad DCA vs Concentración inicial.

Se linealiza los tres puntos y se obtiene una ecuación lineal con una correlación de  $R^2=0,777$ ; una vez se obtiene la ecuación lineal se procede a reemplazar los valores de las variables según la ecuación (11) y proceder a integrar.

$$Y = 0,031 X - 4,423 \quad (12)$$

$$\frac{1}{\frac{dTOC_0}{dt}} = 0.031 \left( \frac{1}{TOC_0} \right) - 4,423 \quad (13)$$

Despejando e integrando queda:

$$t = 0,031 * \ln TOC_0 - 4.423 * TOC_0 + C_1 \quad (14)$$

El valor de la constante  $C_1$  se calculó a partir de la concentración inicial del DCA, por lo que la constante de integración es diferente para las concentraciones de 60 y 120 ppm DCA. Para el  $t = 0$ , la concentración del DCA es 60 ppm y 120 ppm respectivamente. Reemplazando estos valores en la ecuación (14) se tiene:

$$0 = 0,031 * \ln(60) - 4.423 * (60) + C_1 = 265.3$$

El valor de  $C_1$  se reemplaza en la ecuación (14) quedando así para la concentración de 60 ppm DCA.

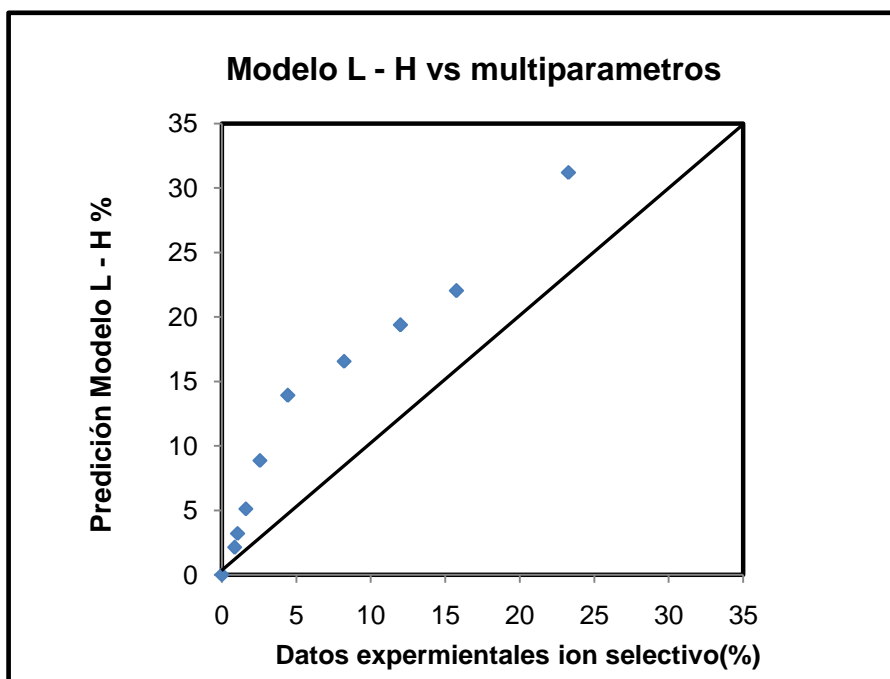
$$t = 0,031 * \ln TOC_0 - 4.423 * TOC_0 + 265.3 \quad (15)$$

De la misma forma se hace el cálculo para la concentración de 120 ppm DCA.

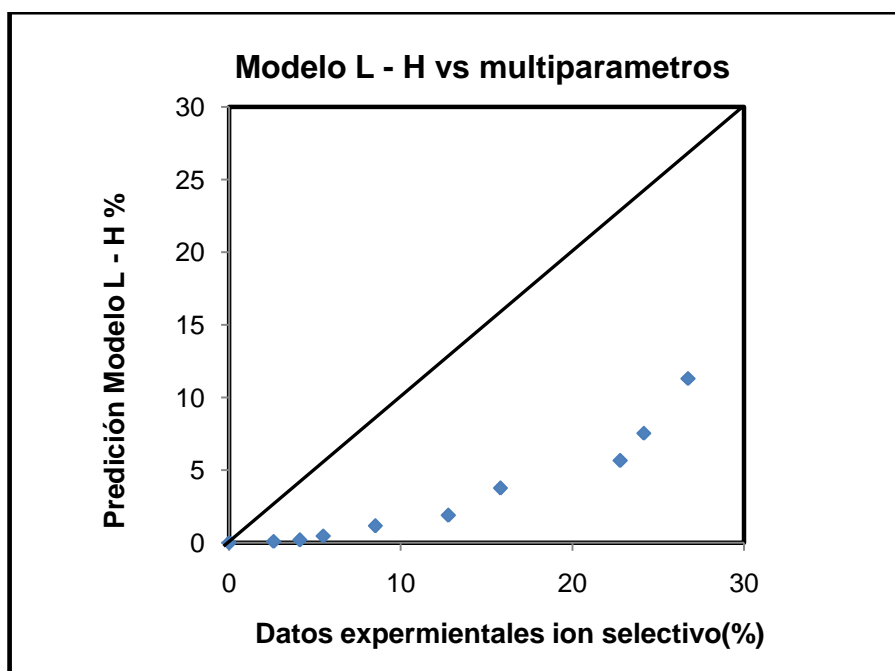
$$t = 0,031 * \ln TOC_0 - 4.423 * TOC_0 + 530.6 \quad (16)$$

A continuación las figuras 15 y 16 representan los valores de fotodegradación del modelo L - H con los resultados de fotodegradación obtenidos por la medición del ion cloro con el equipo multiparámetros y el electrodo de ion selectivo para las relación molar de  $R = 4$  con la concentración inicial de 60 ppm DCA y de  $R = 5$  para una concentración de 120 ppm DCA.





**Figura 15.** Modelo L – H Vs Multiparámetros 60 ppm DCA R = 4.



**Figura 16.** Modelo L – H Vs Multiparámetros 120 ppm ADCA R= 5.

El error se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ error} = \frac{\% F_{\text{experimental}} - \% F_{\text{modelo}}}{\% F_{\text{experimental}}} * 100$$

(17)

Para el modelo de 60 ppm con una relación de  $r = 4$  se tiene un error de:

$$\% \text{ error} = \frac{31,21 - 23,27}{31,21} * 100 = 25,46\%$$

Para el modelo de 120 ppm con una relación de  $r = 5$  se tiene un error de:

$$\% \text{ error} = \frac{26,74 - 11,31}{26,74} * 100 = 57,61\%$$

#### 6.2.5 Efecto del oxidante:

Cabe resaltar que el tipo de oxidante si influye en los resultados de fotodegradación, para ver y comparar el efecto del tipo de oxidante; en este estudio se realiza una comparación entre el oxígeno y  $\text{H}_2\text{O}_2$  manteniendo las condiciones operativas de tipo de reactor, concentración del DCA, flujo lumínico, cantidad de catalizador y tiempo de reacción. Los resultados se pueden ver en la figura 15, donde el valor más alto de fotodegradación de DCA fue de 31,21 %, y este se alcanzó con una concentración inicial de 60 ppm de DCA y una relación

molar con el  $H_2O_2$  igual a 4 (medido por ion cloruro), los resultados de fotodegradación obtenidos por el COT son de 37,76% de fotodegradación, este mayor valor puede ser debido a que la medida en el COT puede haber sido afectada por la presencia de carbonatos formados en la muestra. Se observa que para la fotodegradación con el  $O_2$  manteniendo la misma concentración inicial de DCA se tiene una mayor velocidad al inicio de la reacción, pero que a medida que pasa el tiempo se tiene una disminución en la oxidación de moléculas de DCA, por su lado el  $H_2O_2$  mejora la fotodegradación después de los 2 minutos.

Como se puede ver en la figura 17 se puede aseverar que la alta concentración inicial del  $H_2O_2$  no ayuda en un principio a la oxidación pero que una vez empieza a consumirse acelera el proceso de fotodegradación del DCA.

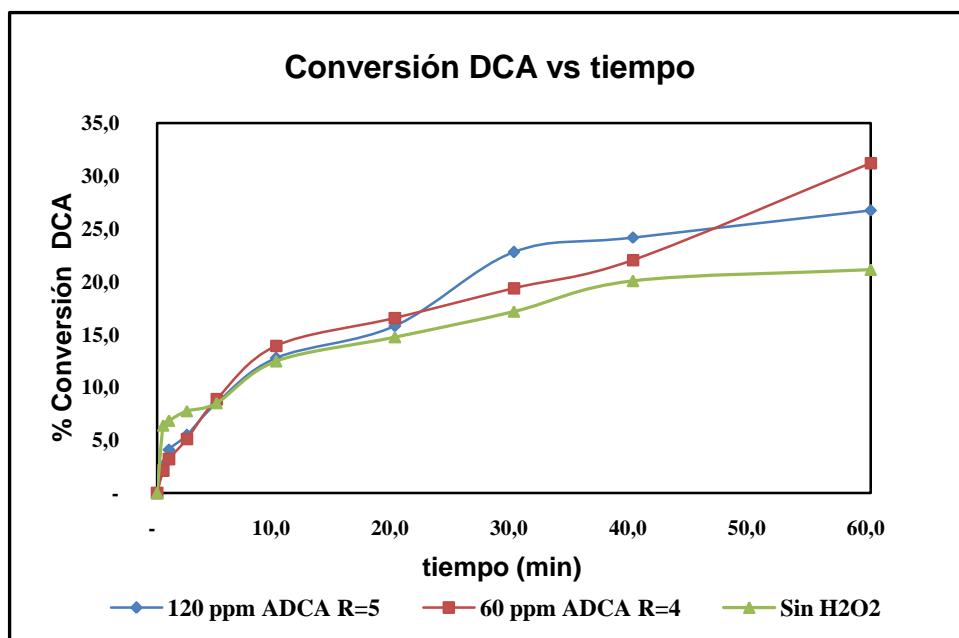


Figura 17. Conversión de DCA Vs Tiempo.

### 6.3 RESULTADOS EXPERIMENTACIÓN ORP.

Se encontró que el ORP de las soluciones después de una hora de reacción no es igual al del agua desionizada 98.6 eV, el valor de ORP crece a medida que aumentan las concentraciones iniciales del oxidante ( $H_2O_2$ ), también se encontró que el valor de ORP decrece a medida que la concentración del DCA es menor, como se puede observar en la tabla 4. El valor de ORP al final de la reacción está distante del valor inicial del agua desionizada, lo que permitió concluir que el  $H_2O_2$  en el volumen de reacción no se consumió en su totalidad; una condicione que podrían mejorar acercar el valor de ORP al inicial es aumentar el tiempo de reacción de una hora a 2 o 4 horas de reacción, tiempo utilizado por Zalazar et al [20], a continuación se reportan los datos al inicio y final del proceso de fotodegradación:

**Tabla 4.**ORP a 60 y 120 ppm ADCA y varias relaciones molares.

ORP Fotocatálisis del ADCA				
Relación Molar	Inicial 60 ppm ADCA (mV)	final 60 ppm ADCA (mV)	inicial 120 ppm ADCA (mV)	final 120 ppm ADCA (mV)
3	348	280	375	288
4	359	265	379	279
5	363	269	381	281
6	374	261	384	289
7	380	265	397	300
8	389	278	398	305
9	391	281	415	304
10	394	284	430	305

Usar el ORP como método de seguimiento del consumo de oxidante ( $H_2O_2$ ), sirve para evitar técnicas dispendiosas, para hacer un análisis más profundo se puede

realizar un seguimiento de HPLC o espectrofotometría a los ensayos experimentales para determinar los compuestos intermediarios y poder comprobar con certeza porque la fotodegradación solo llega hasta cierto valor y después no cambia y que compuestos provocan dicho comportamiento [24].

## 7. CONCLUSIONES

El estudio de la fotodegradación del DCA utilizando el  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante permite concluir que para una misma cantidad de catalizador  $\text{TiO}_2$ , luz, tipo de reactor, el factor preponderante del sistema es la concentración inicial del DCA, como consecuencia de los resultados obtenidos. A su vez en las pruebas sobre como que manera afecta un posible cambio del oxidante en el rendimiento del sistema (Reactor, flujo de luz, cantidad de catalizador, concentración inicial) se concluye que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  mejora el porcentaje de fotodegradación en comparación con el oxígeno, así como también se representa la significancia de las concentraciones iniciales del DCA.

Haciendo referencia a la eficiencia del sistema empleado (reactor – cámara radiante) es bueno para el tiempo de reacción 1 hora, cantidad y dirección del flujo de luz, en comparación con el sistema empleado por Zalazar et al (2006) donde se empleo un reactor con recirculación y reflectores durante 4 horas, así como los resultados del estudio hecho por Mueses (2008) [1] donde alcanzo valores de 10,89 ppm de DCA degradado en una hora con una concentración inicial de 60 ppm del sustrato en contra de 18.75 ppm DCA degradadas en el sistema empleado.

El máximo valor de fotodegradación de DCA para la solución de 60 ppm fue de 31,21%, y se logro a una relación molar igual a 4, mientras que para la solución de 120 ppm se alcanzo con una relación molar igual a 5 y su valor fue de 26,74% en un tiempo de reacción de 1 hora. Si se califican las diferentes relaciones molares a cada concentración inicial, se observa los mejores resultados se obtuvieron entre 3 – 5, así como se observo que las relaciones molares altas de DCA y  $\text{H}_2\text{O}_2$  no favorecen el desarrollo de la foto – oxidación a ninguna de las dos concentraciones iniciales.

Los porcentajes de fotodegradación del DCA oxidado con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  son mayores que la fotodegradación alcanzada en la muestra de la solución de 60 ppm DCA oxidada con oxígeno disuelto. El porcentaje de fotodegradación para la solución de 60 ppm DCA oxidada con oxígeno disuelto fue de 21,12% mientras que para la solución 60 ppm DCA oxidada con  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue de 31,21% .

El modelo de Langmuir– Hinshelwood construido obtuvo una baja capacidad predictiva con un error global asociado igual al 25,46% para la concentración de 60 ppm de DCA y del 57,71% para la relación del 120 ppm DCA. Se concluye que debido a que el modelo se construyó con base en las velocidades iniciales de la fotodegradación y que el valor del ORP no terminó de llegar al valor inicial del agua desionizada se cree que a mayores concentraciones de  $H_2O_2$  la velocidad de fotodegradación es más lenta debido a la mayor cantidad de  $H_2O_2$  que se tiene que disociar, ayudando también la competencia por la utilización de los radicales hidroxilo entre el  $H_2O_2$  y el DCA.

## 8. RECOMENDACIONES

Se recomienda construir un reactor CPC para reemplazar el reactor por lotes y adicionar un tanque pulmón que permita homogenizar y agitar más rápido la solución de reacción, permitiendo así disociar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  de una manera más fácil tratando así de aumentar la velocidad de reacción.

La idea es continuar el estudio de la fotodegradación del DCA con un reactor más eficiente para la absorción de luz y mejor agitación; mejorar el modelo predictivo, para así continuar con el dimensionamiento de un reactor a escala piloto y poder proyectar el uso de esta tecnología a una escala industrial.



## 9. BIBLIOGRAFÍA

1. Mueses, M., Colina, J., & Machuca, F. (2008). Degradación fotocatalítica de ácido dicloroacético al aplicar un campo de radiación de baja energía. *Ing & Des*, 24 , 33-48.
2. Zalazar, C., Labas, M., Brandi, R., & Casano, A. (2007). Dichloroacetic acid degradation employing hydrogen peroxid nd UV radiation. *Chemosphere*, 66 , 808-815.
3. Zalazar, C., Martin, C., & Cassano, A. (2005). Photocatalytic Intrinsic Reaction Kinet-ics II: Effects of Oxigen Concentration on the Kinetics of the Photocatalytic Degradation of Dichloroacetic Acid. *Chem. Eng. Sci.*,60 , 4311-4322.
4. Zalazar, C., Romero, R., & Martin, C. (2005). Photocatalytic Intrinsic Reaction Kinetics I: Mineralization of Dichloroacetic Acid. *Chem. Eng. Sci.*,60 , 5240-5254.
5. J. BLANCO, S. MALATO, C. ESTRADA, J. PERAL, B. SÁNCHEZ and I. CARDONA, “Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del Arte” , en CYTED Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea Ed. Miguel A. Blesa, La Plata–Argentina (2001), 51 – 76. ISBN 987-43-3809-1.
6. BLANCO, S. MALATO, C. ESTRADA, E. BANDALA, S. GELOVER and T. LEAL, “Diseño de reactores para fotocátalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones” , en Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, Ed. Miguel A. Blesa, La Plata–Argentina (2001), 243 – 266. ISBN 987-43-3809-1.
7. Badaway, M., Ghaly, M. Y., & Allah, G. . (2006). Advanced oxidation processes for the removal of organo-phosphorous pesticides from wastewater. *Desalination. Vol. 194m* , 166 – 175.

8. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Alarcón, D., Malonado, M., Cáceres, J., y otros. (2003). Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy*. Vol. 75 , 329 – 336.
9. PSA. (s.f.). Recuperado el 15 de Marzo de 2010, de [http://horus.psa.es/webesp/areas/quimica/docs/solar\\_photocatalysis.pdf](http://horus.psa.es/webesp/areas/quimica/docs/solar_photocatalysis.pdf)
10. Domenech, X., Jandin, F., & Litter, M. (2001). Procesos avanzados de oxidación para eliminación de contaminantes en eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. (ISBN 987-43-3809-1).
11. Bahnemann, D., Kholuiskaya, S., Dillert, R., & Kulak, A. (2002). Photo-destruction of Dichloroacetic Acid Catalyzed by Nano-Zised TiO<sub>2</sub> Particles. *Appl. Catal. B: Env.*, 36 , 161-169.
12. Rothenberber, G., Moser, J., Grayzel, M., Serpone, N., & Sharma, D. (1985). Charge carrier Trapping and Recombination Dynamics in small semiconductor particles . *J. Am. Chem. Soc.*, 17, N° 26 , 8054 -8059.
13. Bauer, R., Fallmann, H., Krutzler, T., Malato, S., & Blanco, J. (1999). Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today*. Vol. 54 , 309 – 319.
14. Pignatello, J., & Huston, P. (1999). Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted fenton reaction. *Water Research* Vol. 33, No. 5 , 33, 1238 – 1246.
15. Lapertot, M., Ebrahimi, S., Dazio, S., Rubenilli, A., & Pulgarín, C. (2007). Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. Vol. 186 , 34 – 40.
16. Ballesteros, M., A., S. -P., J.L, G.-S., Montes De Ocal, L., Casa, J., Oller, I., y otros. (2007). Degradation of alachlor and pyrimethanil by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Journal of Hazardous Materials* , 1-8.

17. Colina Márquez, J. (2010). Tesis doctoral de Ingeniería química . Universidad del Valle.
18. Larrahondo, J. (2008). Montaje y evaluación de un fotoreactor de placa plana en la degradación fotocatalítica de pesticidas usando la metodología Taguchi. (T. I. Química, Ed.) Universidad del Valle.
19. Machuca, F., Colina, J., & Mueses, M. (2008). Determination of Quantum Yield in a Heterogeneous Photocatalytic System Using a Fitting-Parameters Model. *J Adv. Oxid. Technol* , 42-48.
20. Glaze, W., Lay, Y., & Kang, J. (1995). A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 , 2314–2323.
21. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., & Richter, C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 37* , 1 – 15.
22. Gogate, P., & Pandit, A. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.* 8 , 553–597.
23. Colina, J., Machuca, F., & Li Puma, G. (2009). Photoreactor Modeling and Reaction Kinetics Constants Independent of Radiation Field. *Environ. Sci Technology Vol 43* , 853-860.
24. Misnaza Rosales, O. J., & Ortiz Rosero, M. (2009). Degradación de una mezcla de pesticidas ( Diuron y 2,4 D 9 en un reactor de película descendente mediante el proceso fotofenton. (U. d. Valle, Ed.) 31.

## ANEXOS

**Anexo 1.**Tabla de resultados ensayos fotodegradación.

<b>Ensayo fotodegradación ADCA 120 ppm (Relación Molar = 3)</b>								
<b>Tiempo [min]</b>	<b>Ion Cl [mg/l]</b>	<b>pH</b>	<b>DO [mg/l]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>milimoles [- Cl]</b>	<b>milimoles ADCA</b>	<b>mg degradados ADCA</b>	<b>% fotodegradación</b>
0,0	0,19	2,51	4,59	25,0	0,0021	0	0	0,00
0,5	0,38	2,51	5,21	25,1	0,0043	0,0011	0,138	0,29
1,0	0,78	2,52	5,26	25,2	0,0088	0,0033	0,429	0,90
2,5	1,10	2,52	5,28	25,4	0,0124	0,0051	0,662	1,38
5,0	1,50	2,55	5,49	25,4	0,0169	0,0074	0,952	1,99
10,0	2,80	2,55	5,66	25,5	0,0316	0,0147	1,898	3,96
20,0	4,90	2,54	5,81	25,8	0,0553	0,0266	3,425	7,15
30,0	7,40	2,55	5,98	26,0	0,0835	0,0407	5,243	10,95
40,0	9,40	2,56	6,05	26,7	0,1061	0,0520	6,698	13,99
60,0	10,20	2,54	5,71	29,1	0,1151	0,0565	7,279	15,20

<b>Ensayo fotodegradación ADCA 120 ppm (Relación Molar = 4)</b>								
<b>Tiempo [min]</b>	<b>Ion Cl [mg/l]</b>	<b>pH</b>	<b>DO [mg/l]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>milimoles [- Cl]</b>	<b>milimoles ADCA</b>	<b>mg degradados ADCA</b>	<b>% fotodegradación</b>
0,0	0,30	3,13	4,01	29,5	0,0034	0	0	0,00%
0,5	0,63	3,13	5,62	29,6	0,0071	0,0025	0,320	0,67%
1,0	0,88	3,13	5,79	29,7	0,0099	0,0039	0,502	1,05%
2,5	1,80	3,13	5,82	29,8	0,0203	0,0091	1,171	2,44%
5,0	2,90	3,12	5,97	30,0	0,0327	0,0153	1,971	4,11%
10,0	3,90	3,12	6,19	30,5	0,0440	0,0209	2,698	5,63%
20,0	8,50	3,13	6,35	31,2	0,0959	0,0469	6,043	12,62%
30,0	10,10	3,12	6,22	32,4	0,1140	0,0559	7,207	15,05%
40,0	10,80	3,13	6,00	32,9	0,1219	0,0599	7,716	16,11%
60,0	11,60	3,11	5,47	34,5	0,1309	0,0644	8,297	17,33%

Ensayo fotodegradación ADCA 120 ppm (Relación Molar = 5)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	0,45	2,66	6,29	24,1	0,0051	0	0	0,00%
0,5	1,90	2,65	6,09	24,2	0,0214	0,0096	1,243	2,60%
1,0	2,90	2,65	5,98	24,2	0,0327	0,0153	1,971	4,11%
2,5	3,80	2,65	9,31	24,2	0,0429	0,0204	2,625	5,48%
5,0	5,80	2,67	10,23	24,2	0,0654	0,0316	4,080	8,52%
10,0	8,60	2,67	9,75	24,4	0,0970	0,0474	6,116	12,77%
20,0	10,60	2,67	8,95	25,0	0,1196	0,0587	7,570	15,81%
30,0	15,20	2,68	8,65	25,9	0,1715	0,0847	10,915	22,79%
40,0	16,10	2,68	7,89	26,2	0,1817	0,0898	11,570	24,16%
60,0	17,80	2,66	7,93	27,3	0,2008	0,0993	12,806	26,74%

Ensayo fotodegradación ADCA 120 ppm (Relación Molar = 6)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	0,24	2,56	5,32	26,0	0,0027	0	0	0,00%
0,5	0,28	2,57	6,97	26,2	0,0032	0,0005	0,065	0,14%
1,0	0,47	2,58	7,16	26,3	0,0053	0,0016	0,203	0,42%
2,5	0,53	2,56	7,32	26,3	0,0060	0,0019	0,247	0,52%
5,0	0,73	2,56	7,50	26,5	0,0082	0,0030	0,393	0,82%
10,0	0,86	2,56	7,72	26,7	0,0097	0,0038	0,487	1,02%
20,0	1,30	2,56	7,98	27,2	0,0147	0,0063	0,807	1,69%
30,0	2,20	2,56	8,06	28,0	0,0248	0,0113	1,462	3,05%
40,0	3,20	2,56	7,81	28,9	0,0361	0,0170	2,189	4,57%
60,0	4,90	2,61	7,53	29,7	0,0553	0,0266	3,425	7,15%

Ensayo fotodegradación ADCA 120 ppm (Relación Molar = 7)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	0,15	2,8	12,81	26,0	0,0017	0	0	0,00%
0,5	0,20	2,81	12,95	26,2	0,0022	0,0000	0,003	0,01%
1,0	0,25	2,81	12,98	26,3	0,0028	0,0003	0,040	0,08%
2,5	0,34	2,81	13,16	26,3	0,0038	0,0008	0,109	0,23%
5,0	0,52	2,81	13,98	26,5	0,0058	0,0018	0,236	0,49%
10,0	0,66	2,81	14,58	26,7	0,0074	0,0026	0,338	0,71%
20,0	1,03	2,82	15,49	27,2	0,0116	0,0047	0,611	1,28%
30,0	1,46	2,82	16,73	28,0	0,0165	0,0072	0,923	1,93%
40,0	2,01	2,82	17,41	28,9	0,0227	0,0103	1,323	2,76%
60,0	2,84	2,82	16,60	29,7	0,0320	0,0149	1,927	4,02%

Ensayo fotodegradación ADCA 120 ppm (Relación Molar = 8)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	0,35	2,74	11,59	26,0	0,0040	0	0	0,00%
0,5	0,39	2,74	12,42	26,0	0,0044	0,0011	0,145	0,30%
1,0	0,54	2,74	12,62	26,2	0,0061	0,0020	0,254	0,53%
2,5	0,85	2,74	12,76	26,2	0,0096	0,0037	0,480	1,00%
5,0	0,98	2,75	12,98	26,3	0,0111	0,0045	0,574	1,20%
10,0	1,27	2,75	13,40	26,6	0,0143	0,0061	0,785	1,64%
20,0	1,38	2,76	14,09	27,0	0,0156	0,0067	0,865	1,81%
30,0	1,49	2,76	14,47	27,6	0,0168	0,0073	0,945	1,97%
40,0	1,61	2,82	14,06	27,6	0,0182	0,0080	1,032	2,16%
60,0	1,88	2,82	13,80	28,9	0,0212	0,0095	1,229	2,57%

Ensayo fotodegradación ADCA 120 ppm (Relación Molar = 9)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	0,41	2,88	7,44	26,0	0,0046	0	0	0,00%
0,5	0,53	2,88	8,05	26,0	0,0060	0,0019	0,248	0,52%
1,0	0,63	2,87	8,13	26,2	0,0071	0,0025	0,321	0,67%
2,5	0,81	2,87	8,43	26,2	0,0091	0,0035	0,451	0,94%
5,0	0,84	2,87	8,48	26,3	0,0094	0,0036	0,469	0,98%
10,0	0,95	2,84	8,71	26,6	0,0107	0,0043	0,552	1,15%
20,0	1,16	2,84	9,09	27,0	0,0131	0,0055	0,705	1,47%
30,0	1,28	2,84	9,13	27,6	0,0144	0,0061	0,792	1,65%
40,0	1,29	2,84	9,05	27,6	0,0146	0,0062	0,800	1,67%
60,0	1,36	2,84	8,36	28,9	0,0153	0,0066	0,851	1,78%

Ensayo fotodegradación ADCA 120 ppm (Relación Molar = 10)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	0,38	2,84	6,99	25,8	0,0043	0	0	0,00%
0,5	0,51	2,84	8,45	25,8	0,0058	0,0018	0,233	0,49%
1,0	0,60	2,84	8,55	25,9	0,0068	0,0023	0,298	0,62%
2,5	0,78	2,84	8,78	25,9	0,0088	0,0033	0,429	0,90%
5,0	0,91	2,85	8,92	26,1	0,0103	0,0041	0,523	1,09%
10,0	1,06	2,85	9,05	26,1	0,0120	0,0049	0,632	1,32%
20,0	1,22	2,85	9,44	26,4	0,0138	0,0058	0,749	1,56%
30,0	1,38	2,84	9,58	26,6	0,0156	0,0067	0,865	1,81%
40,0	1,46	2,84	9,77	26,8	0,0165	0,0072	0,923	1,93%
60,0	1,66	2,85	9,63	27,4	0,0187	0,0083	1,069	2,23%

Ensayo fotodegradación ADCA 60 ppm (Relación Molar = Con O <sub>2</sub> disuelto)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	1.23	2.76	5.13	27.4	0.0139	0	0	0.00%
0,5	4.40	2.75	5.88	27.4	0.0496	0.0238	3.061	6.39%
1,0	4.70	2.75	5.80	27.4	0.0530	0.0254	3.280	6.85%
2,5	5.30	2.76	5.71	27.4	0.0598	0.0288	3.716	7.76%
5,0	5.80	2.76	5.48	27.5	0.0654	0.0316	4.080	8.52%
10,0	8.40	2.75	4.99	27.8	0.0948	0.0463	5.970	12.47%
20,0	9.90	2.74	4.42	28.4	0.1117	0.0548	7.061	14.74%
30,0	11.50	2.74	4.01	29.0	0.1298	0.0638	8.225	17.17%
40,0	13.40	2.73	4.08	31.0	0.1512	0.0745	9.606	20.06%
60,0	14.10	2.73	4.04	31.4	0.1591	0.0785	10.115	21.12%

Ensayo fotodegradación ADCA 60 ppm (Relación Molar = 3)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	0,36	2,69	13,69	26,0	0,0041	0	0	0,00%
0,5	0,75	2,69	13,73	26,0	0,0084	0,0031	0,404	1,68%
1,0	0,87	2,69	13,74	26,1	0,0098	0,0038	0,491	2,05%
2,5	1,01	2,71	13,80	26,2	0,0114	0,0046	0,596	2,48%
5,0	1,74	2,74	14,41	26,2	0,0196	0,0087	1,127	4,69%
10,0	2,61	2,73	14,61	26,2	0,0294	0,0137	1,760	7,33%
20,0	3,36	2,73	14,81	27,2	0,0379	0,0179	2,305	9,60%
30,0	4,23	2,73	14,76	27,7	0,0477	0,0228	2,938	12,23%
40,0	5,55	2,71	14,21	28,4	0,0626	0,0302	3,898	16,23%
60,0	7,60	2,71	14,05	29,3	0,0858	0,0418	5,389	22,43%



Ensayo fotodegradación ADCA 60 ppm (Relación Molar = 4)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	0,36	3,45	12,89	25,0	0,0041	0	0	0,00%
0,5	0,89	3,51	13,05	25,0	0,0100	0,0039	0,509	2,12%
1,0	1,25	3,51	13,99	25,1	0,0141	0,0060	0,771	3,21%
2,5	1,88	3,51	14,25	25,1	0,0212	0,0095	1,229	5,12%
5,0	3,12	3,51	14,55	25,2	0,0352	0,0165	2,131	8,87%
10,0	4,79	3,52	14,79	25,4	0,0540	0,0260	3,345	13,93%
20,0	5,66	3,51	15,01	26,1	0,0639	0,0309	3,978	16,56%
30,0	6,59	3,51	15,59	26,5	0,0744	0,0361	4,654	19,38%
40,0	7,47	3,51	14,33	26,9	0,0843	0,0411	5,294	22,04%
60,0	10,50	3,51	15,15	27,6	0,1185	0,0582	7,497	31,21%

Ensayo fotodegradación ADCA 60 ppm (Relación Molar = 5)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	0,46	3,48	14,25	26,0	0,0052	0	0	0,00%
0,5	0,78	3,48	14,55	26,0	0,0088	0,0033	0,429	1,79%
1,0	1,08	3,49	14,93	26,0	0,0122	0,0050	0,647	2,69%
2,5	1,66	3,50	15,45	26,0	0,0187	0,0083	1,069	4,45%
5,0	2,89	3,50	15,59	26,1	0,0326	0,0152	1,963	8,17%
10,0	4,47	3,50	15,78	26,1	0,0504	0,0241	3,112	12,96%
20,0	5,04	3,48	16,08	26,1	0,0569	0,0274	3,527	14,68%
30,0	5,75	3,48	16,00	26,5	0,0649	0,0314	4,043	16,83%
40,0	6,45	3,48	15,91	26,6	0,0728	0,0353	4,552	18,95%
60,0	7,58	3,48	15,95	27,4	0,0855	0,0417	5,374	22,37%

Ensayo fotodegradación ADCA 60 ppm (Relación Molar = 6)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	0,41	3,21	9,59	25,1	0,0046	0	0	0,00%
0,5	0,71	3,21	9,78	25,1	0,0080	0,0029	0,378	1,57%
1,0	0,99	3,25	9,97	25,1	0,0112	0,0045	0,582	2,42%
2,5	1,45	3,25	10,50	25,1	0,0164	0,0071	0,916	3,81%
5,0	2,57	3,25	10,67	25,2	0,0290	0,0134	1,731	7,20%
10,0	4,01	3,25	11,36	25,4	0,0452	0,0215	2,778	11,56%
20,0	4,75	3,25	11,45	25,7	0,0536	0,0257	3,316	13,80%
30,0	5,46	3,24	11,25	25,9	0,0616	0,0297	3,832	15,95%
40,0	6,14	3,21	11,08	26,3	0,0693	0,0336	4,327	18,01%
60,0	7,05	3,21	11,37	26,7	0,0795	0,0387	4,989	20,77%

Ensayo fotodegradación ADCA 60 ppm (Relación Molar = 7)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	0,34	3,01	6,99	25,8	0,0038	0	0	0,00%
0,5	3,62	3,07	8,45	25,8	0,0408	0,0193	2,494	10,38%
1,0	3,64	3,00	8,55	25,9	0,0411	0,0195	2,509	10,44%
2,5	3,70	3,03	8,78	25,9	0,0417	0,0198	2,552	10,63%
5,0	3,80	3,03	8,92	26,1	0,0429	0,0204	2,625	10,93%
10,0	3,98	3,02	9,05	26,1	0,0449	0,0214	2,756	11,47%
20,0	4,29	3,05	9,44	26,4	0,0484	0,0231	2,981	12,41%
30,0	4,52	3,05	9,58	26,6	0,0510	0,0244	3,149	13,11%
40,0	4,76	3,03	9,77	26,8	0,0537	0,0258	3,323	13,84%
60,0	6,96	3,03	9,63	27,4	0,0785	0,0382	4,923	20,50%

Ensayo fotodegradación ADCA 60 ppm (Relación Molar = 8)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	0,32	2,98	8,99	25,0	0,0036	0	0	0,00%
0,5	0,59	2,98	9,58	25,0	0,0067	0,0023	0,291	1,21%
1,0	0,81	2,98	9,78	25,0	0,0091	0,0035	0,451	1,88%
2,5	1,29	2,98	9,99	25,0	0,0146	0,0062	0,800	3,33%
5,0	2,00	2,96	10,25	25,1	0,0226	0,0102	1,316	5,48%
10,0	3,49	2,96	10,88	25,3	0,0394	0,0186	2,400	9,99%
20,0	4,25	2,96	11,05	25,5	0,0480	0,0229	2,952	12,29%
30,0	5,18	2,96	11,09	25,7	0,0584	0,0282	3,629	15,11%
40,0	5,89	2,96	11,58	25,9	0,0665	0,0322	4,145	17,26%
60,0	6,21	2,96	11,46	27,1	0,0701	0,0340	4,378	18,23%

Ensayo fotodegradación ADCA 60 ppm (Relación Molar = 9)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	3,58	2,71	14,18	25,0	0,0405	0	0	0,00%
0,5	3,62	2,72	14,21	25,0	0,0408	0,0193	2,494	10,38%
1,0	3,64	2,73	14,22	25,0	0,0411	0,0195	2,509	10,44%
2,5	3,70	2,74	14,34	25,0	0,0417	0,0198	2,552	10,63%
5,0	3,80	2,74	14,53	25,1	0,0429	0,0204	2,625	10,93%
10,0	3,98	2,78	15,12	25,2	0,0449	0,0214	2,756	11,47%
20,0	4,29	2,79	15,80	25,4	0,0484	0,0231	2,981	12,41%
30,0	4,52	2,79	16,38	25,7	0,0510	0,0244	3,149	13,11%
40,0	4,76	2,79	16,64	26,1	0,0537	0,0258	3,323	13,84%
60,0	5,90	2,8	16,47	27,5	0,0666	0,0322	4,152	17,29%

Ensayo fotodegradación ADCA 60 ppm (Relación Molar = 10)								
Tiempo [min]	Ion Cl [mg/l]	pH	DO [mg/l]	T [°C]	milimoles [- Cl]	milimoles ADCA	mg degradados ADCA	% fotodegradación
0,0	0,58	2,87	13,78	25,4	0,0066	0	0,000	0,00%
0,5	0,98	2,88	13,98	25,4	0,0111	0,0045	0,574	2,38%
1,0	1,54	2,87	14,24	25,4	0,0174	0,0076	0,982	4,06%
2,5	2,10	2,87	14,45	25,4	0,0237	0,0108	1,389	5,74%
5,0	2,45	2,87	14,69	25,4	0,0276	0,0127	1,643	6,80%
10,0	2,98	2,88	15,02	25,5	0,0336	0,0157	2,029	8,39%
20,0	3,23	2,88	15,67	25,6	0,0364	0,0171	2,211	9,14%
30,0	3,94	2,88	16,97	25,8	0,0445	0,0212	2,727	11,28%
40,0	4,21	2,88	17,25	26,0	0,0475	0,0227	2,923	12,09%
60,0	4,78	2,88	17,48	26,3	0,0539	0,0259	3,338	13,80%

**Anexo 2.**Valores de TOC a 60 y 120 ppm a varias relaciones molares.

Relación	60 ppm ADCA			120 ppm ADCA		
	TOC inicial	TOC final	% fotodegradación	TOC inicial	TOC final	% fotodegradación
3	57,98	41,88	27,77	119,42	99,72	16,50
4	58,16	36,20	37,76	119,22	97,14	18,52
5	59,25	42,01	29,10	118,97	86,74	27,09
6	58,70	47,60	18,91	118,84	98,66	16,98
7	59,64	49,40	17,17	119,01	101,94	14,34
8	56,18	50,10	10,82	119,45	106,83	10,57
9	57,16	52,78	7,66	118,68	108,71	8,40
10	58,65	54,89	6,41	118,47	112,14	5,34

**Anexo 3.**Valores de ORP curva construcción Modelo L – H.

<b>Compuesto / ORP</b>	<b>Solución [30] ppm ADCA ORP (eV)</b>	<b>Solución [60] ppm ADCA ORP (eV)</b>	<b>Solución [120] ppm ADCA ORP (eV)</b>
Agua	98,6	98,6	98,6
Agua + ADCA	245,8	246,9	248,2
Agua + ADCA + H2O2	496,1	497,2	486,5
(Agua + ADCA + H2O2+TiO2)ini	492,6	492,6	481,3
(Agua + ADCA + H2O2+TiO2)fin	341,0	361,0	357,0