

**DECOLORACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UNA MEZCLA DE COLORANTES
UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITANIO Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

OSCAR EDUARDO CERÓN ROSADA

RAQUEL ESTEFANÍA PINTA BASANTE

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Santiago de Cali, Colombia

2013

**DECOLORACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UNA MEZCLA DE COLORANTES
UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITANIO Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

OSCAR EDUARDO CERÓN ROSADA

RAQUEL ESTEFANÍA PINTA BASANTE

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

Director: Ing. Químico Fiderman Machuca Martínez, M. Sc., Ph. D

Codirector: Ing. Químico Augusto Arce Sarria M. Sc.

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Santiago de Cali, Colombia

2013

Nota de Aceptación

Fiderman Machuca Martínez

Ing. Químico, M. Sc., Ph. D.

Director del trabajo de Grado

Jurado 1

Jurado 2

Santiago de Cali, 2013

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
ABSTRACT	1
RESUMEN	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.	5
2.2 EL COLOR	7
3. ANTECEDENTES	10
4. METODOLOGÍA.....	13
4.1 ETAPA 1.....	14
4.2 ETAPA 2.....	14
4.3 FASE OSCURA.....	16
4.4 FOTÓLISIS.....	17
4.5 SOLUCIÓN DE TINTA + H ₂ O ₂	17
4.6 ANÁLISIS DE LABORATORIO	17
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
5.1 ETAPA 1.....	20
5.2 ETAPA 2.....	24
5.3 FASE OSCURA.....	32
5.4 FOTÓLISIS.....	35
5.5 SOLUCIÓN DE TINTA + H ₂ O ₂ :	35
6. CONCLUSIONES.....	37
7. RECOMENDACIONES	38
BIBLIOGRAFÍA	39
ANEXO A1 TABLA DE REPORTE EXPERIMENTAL PARA EL ENSAYO XY'Z'	44
ANEXO A2 TABLA DE REPORTE EXPERIMENTAL PARA EL ENSAYO X'Y"Z ...	46
ANEXO A3 TABLA DE REPORTE EXPERIMENTAL PARA EL ENSAYO X"Y"Z" ..	48
ANEXO A4 GLOSARIO	50

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Descripción de valores de las variables controladas.	15
Tabla 2. Distribución experimental para las etapas 1 y 2.	16
Tabla 3. Resultados porcentuales para la decoloración en la etapa 1.....	20
Tabla 4. Resultados porcentuales para la decoloración de la etapa 2.....	24
Tabla 5. Resultados del proceso de decoloración por adsorción a escala piloto.	34
Tabla 6. Resultados porcentuales por efecto de H_2O_2	35

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de las tecnologías avanzadas de oxidación.....	6
Figura 2. Reactor colector parabólico compuesto.....	13
Figura 3. Vista del reactor en el proceso de decoloración fotocatalítica. a) fase inicial b) fase final.....	19
Figura 4. Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de decoloración.....	22
Figura 5. Efectos principales para el porcentaje de decoloración.....	22
Figura 6. Superficie de respuesta estimada para la etapa 1.....	23
Figura 7. Porcentaje de decoloración a 25 ppm de H_2O_2	25
Figura 8. Porcentaje de decoloración a 50 ppm de H_2O_2	25
Figura 9. Porcentaje de decoloración a 75 ppm de H_2O_2	26
Figura 10. Color verdadero (Pt-Co) vs tiempo (min) para el experimento XY'Z'.....	27
Figura 11. Color verdadero (Pt-Co) vs Tiempo (min) para el experimento X'Y''Z.....	28
Figura 12. Color verdadero (Pt-Co) vs Tiempo (min) para el experimento X''Y'''Z''.....	29

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 13. Diagrama de Pareto estandarizado para el % de decoloración.....	30
Figura 14. Efectos principales para el % de decoloración.....	31
Figura 15. Superficie de respuesta estimada, concentración de H_2O_2 : 50 ppm.....	31
Figura 16. Fotocatalizador (TiO_2) a) antes del proceso, b) después del proceso.....	32
Figura 17. Curvas de adsorción para pH de 5 y 8.....	33
Figura 1-A. Turbidez vs número de muestra para el experimento XY'Z'.....	45
Figura 2-A. Comportamiento de pH vs número de muestra.....	45
Figura 3-A. Turbidez vs número de muestra para el experimento X'Y"Z.....	47
Figura 4-A. Comportamiento de pH vs número de muestra.....	47
Figura 5-A. Turbidez vs número de muestra para el experimento X"Y"Z".....	49
Figura 6-A. Comportamiento de pH vs número de muestra.....	49

ABSTRACT

Was carried out for experimental development photocatalytic decolorization of a mixture of inks, from a lithographic industry, in a compound parabolic collector (CPC) into contact with solar radiation, using titanium dioxide (TiO_2) as photocatalyst and hydrogen peroxide (H_2O_2) as an oxidant. Heterogeneous photocatalysis is considered an Advanced Oxidation Technology (AOT), which promotes a reduction of pollutants in industrial effluents prior to biological treatment. In this way a study was developed primarily as a response variable was the percentage reduction in color (decolorization) for the various ink:water solutions and therefore its concentration, we also consider the effects caused by photocatalysis without H_2O_2 , adsorption, photolysis, and oxidation caused by peroxide alone. The result of this study states the feasibility of treatment with appropriate values for photo-decolorization for certain arrangements of the variables to also evaluate the importance of verifying AOT for such industrial wastes which are not easily degradable.

RESUMEN

Se llevó a cabo el desarrollo experimental para la decoloración fotocatalítica de una mezcla de tintas, procedentes de una industria litográfica, en un colector parabólico compuesto (CPC) al contacto con radiación solar, empleando dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador y peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) como oxidante. La fotocátalisis heterogénea es considerada como una Tecnología de Oxidación Avanzada (TAO), que promueve una reducción de los contaminantes en los efluentes industriales previamente a un tratamiento biológico. De esta manera se desarrolló un estudio cuya variable de respuesta es el porcentaje de reducción de color (decoloración) para las diferentes proporciones tinta:agua y por consiguiente de su concentración; además se considera los efectos de decoloración causados por: fotocátalisis sin H_2O_2 , adsorción, fotolisis y oxidación causada solo por peróxido. El resultado de este estudio confirma la viabilidad del tratamiento con valores apropiados para la fotodecoloración, para ciertos arreglos de las variables a evaluar, además verifican la importancia de las TAO para este tipo de desechos industriales que no son fácilmente degradables.

1. INTRODUCCIÓN

La industria textil y litográfica genera en sus procesos diferentes tipos de mezclas contaminantes que al no recibir un tratamiento y una disposición final correcta, se convierten en agentes que alteran negativamente cada una de las propiedades físico-químicas de los cuerpos hídricos (DQO, DBO, pH, turbiedad, etc.), causando una reducción drástica en su calidad, además de alterar el equilibrio biológico del ecosistema.

La generación de estos contaminantes de alta carga tóxica busca ser la menor posible, con el fin de cumplir con la normatividad colombiana (ley 99 de 1993; ley 9 de 1979, código sanitario nacional; decreto 3930 de 2010; decreto 1594 de 1984; decreto ley 2811 de 1974; ley 253 de 1996); para mitigar el impacto al medio ambiente causado por la presencia de químicos, metales, ácidos y grasas en los cuerpos hídricos, donde finalmente se hace su disposición. Para esto, deben desarrollarse e implementarse procesos que garanticen el tratamiento adecuado y la disminución de toxicidad de dichos desechos.

La fotocatalisis heterogénea se presenta como una alternativa de tecnología avanzada de oxidación (TAO), que transforma la energía solar en energía química en la superficie de un fotocatalizador, para el tratamiento de este tipo de efluentes. Este proceso utiliza luz ultravioleta solar para excitar al dióxido de titanio (TiO_2), además se usa peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante. Las diluciones de tinta, el TiO_2 y el H_2O_2 se hacen circular en un reactor tipo colector parabólico compuesto (CPC), que es un sistema estático con una superficie reflectante enfocada hacia un conducto de vidrio transparente en cuyo interior se transporta la mezcla.

El presente estudio muestra el resultado del efecto de la fotodecoloración solar sobre una solución de tinta a diferentes concentraciones, las cantidades de TiO_2 y H_2O_2 para las

cuales se obtuvieron buenos porcentajes de decoloración, además se muestra una representación gráfica del proceso fotodecolorativo teniendo en cuenta dichas variables.

Al conocer el efecto de la decoloración fotocatalítica sobre este tipo de colorantes industriales se brinda conocimiento tanto de los recursos utilizados para su tratamiento, en este caso radiación UV (solar), TiO_2 y H_2O_2 , como de los posibles resultados a obtener y su interpretación respecto a las variables a analizar, además de mostrar la viabilidad del proceso, para así incrementar su eficiencia y disminuir el tiempo necesario de tratamiento.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

El tratamiento de aguas residuales consiste en una serie de procesos cuyo fin es eliminar los contaminantes físicos, químicos y biológicos presentes en el agua efluente del uso humano. El objetivo del tratamiento es obtener agua con un bajo nivel de contaminación cuando estas sean vertidas al medio ambiente (Fair, G.M., J.C. Geyer, y D.A. Okun, 1966).

Para eliminar parte de la contaminación de aguas con colorantes se han utilizado diferentes tecnologías de tratamiento, que tienen en cuenta la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas del efluente a tratar, entre las tecnologías convencionales de tratamiento se encuentran (Leal A., María, 2005):

- Filtración: filtros de arena, de tierra de diatomeas, de carbón activado, filtros empacados.
- Desinfección: Cloro, cloramina, ozono, luz ultravioleta.
- Filtración por membranas: nanofiltración, microfiltración, ultrafiltración, osmosis inversa.
- Electrocoagulación
- Oxidación electrolítica
- Oxidación térmica

Pero estos procedimientos resultan inadecuados por el precio de operación y algunos por las emisiones de gases que se producen durante el proceso de descontaminación, por lo que

se ha recurrido a las llamadas tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAO's, PAO's) (Litter, Marta I., 2005).

Las TAO's se basan en procesos físico químicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (O.R. Legrini, E., Oliveros, A.M., Braun, 1993).

A continuación se presenta la clasificación de las TAO's, procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis directa
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	UV/peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	UV/ O_3
Tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	Radiólisis γ
Oxidación en agua sub-/y supercrítica	

Figura 1. Clasificación de las tecnologías avanzadas de oxidación.

Fuente: Litter, Marta I., 2005.

Entre las ventajas de las TAO's se encuentran:

- Transforma químicamente y cambia de fase al contaminante.
- En algunos casos se consigue la mineralización completa del contaminante.
- No generan barros.
- Sirven para tratar contaminantes que se encuentran a bajas concentraciones.
- Se forman subproductos de reacción de baja concentración.
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.

Algunas de las limitaciones de estas tecnologías son:

- Eficacia reducida si no se utilizan otros reactivos.
- Bajo rendimiento de la radiación.
- Limitación en la disponibilidad de fotocatalizadores.
- Limitaciones a la transferencia de materia.

El proceso fotodecolorativo utilizando radiación ultravioleta solar como activador del TiO_2 y H_2O_2 como agente oxidante, se refiere a la pérdida o disminución del color del efluente contaminado con colorantes, teniendo en cuenta las características físicas y químicas de los mismos, además debe empezarse por comprender el concepto de color y como éste determina el tipo de tratamiento, como se explica a continuación.

2.2 EL COLOR

El color presente en los efluentes de las industrias textiles o litográficas presentan colorantes sintéticos entre los cuales se destacan los nitrados, azoicos, índigos, azufrados, fosforados y de antraquinona (Comber y Haveland, Smith, 1982), siendo esta agua de desecho considerada la más contaminante de todos los sectores industriales, porque contiene una serie de sustancias de carácter poco biodegradable y de alta toxicidad (Cristóvão y col., 2008).

El color en aguas de desecho en general puede producirse por dos causas (Standard methods for the examination of water and wastewater APHA 1995 2120B):

- Causas internas: Generadas por materiales en suspensión o colorantes.
- Causas externas: Causadas por la capacidad que tiene el agua de absorber ciertas radiaciones del espectro visible.

Sin embargo es necesario tener en cuenta que el color a su vez puede dividirse en color aparente, producido por la materia suspendida, el color verdadero aquel que queda en el agua de desecho una vez se ha eliminado los sólidos en suspensión.

El criterio deseable establece 10 unidades de color (Pt-Co), aunque se recomienda que para las aguas de uso doméstico no se debe excede las 20 unidades Pt-Co. La vida acuática necesita el 10% de la luz solar que llega a la superficie del agua y que penetre hasta el fondo en cualquier zona de fotosíntesis, para mantener la concentración de oxígeno disuelto. Un grado de color de 50 unidades puede limitar el proceso de fotosíntesis, reducir el oxígeno disuelto alterando el equilibrio en dicho ecosistema (Roldán P, Gabriel, Ramírez R, Jhon J, 2008).

2.2.1 Métodos de análisis del color

La determinación más usada es la comparación visual de la muestra con soluciones patrones de concentraciones conocidas, obtenidas por la formación de un compuesto cloroplatinado, que es el color que produce 1 mg/L de platino. La proporción Pt-Co es la más utilizada para el análisis de color. Debe tenerse en cuenta que el color puede cambiar con el pH, por lo tanto es necesario que al medir el color, también se reporte el valor del pH de la muestra.

También puede analizarse el color por medio del método espectrofotométrico.

La espectrofotometría se refiere a los métodos, cuantitativos, de análisis químico que utilizan la luz para medir la concentración de las sustancias químicas. Se clasifica según sea la radiación utilizada, como espectrofotometría de absorción visible (colorimetría), ultravioleta e infrarroja.

2.2.2 Interferencias

La causa principal de interferencias en el color del agua es la turbidez y los sólidos en suspensión, las cuales producen un color aparente más alto que el color verdadero. Para eliminar los sólidos en suspensión la muestra debe centrifugarse y filtrarse.

3. ANTECEDENTES

El tema de fotocátalisis usando un colector solar en el tratamiento de aguas residuales coloreadas ha despertado gran interés en los últimos años. Este método se ha probado a nivel de laboratorio para hidrocarburos, compuestos orgánicos clorados y fosforados contenidos en pesticidas, herbicidas, colorantes, surfactantes, entre otros, (Malato, S., y colaboradores, 2002).

En la actualidad existen variedad de investigaciones sobre el tema que se han encaminado a tratar de solucionar el problema (Houas, A. y colaboradores, 2001) por medio de la degradación y mineralización de colorantes, como por ejemplo, el colorante naranja reactivo 84 (NR84) que fue tratado con una mezcla de TiO_2 , H_2O_2 y el efecto causado con y sin aire, en donde se tuvo en cuenta la degradación y mineralización del NR84 por fotólisis y fotocátalisis, obteniendo los mejores resultados para las concentraciones mínimas de TiO_2 y H_2O_2 sin aireación, (Garcés, G., Luis F., Peñuela M., Gustavo A., 2007), (M. E., Trujillo y colaboradores); la decoloración de este efluente líquido como el resultado de la fotocátalisis no siempre era tomada en cuenta y por lo tanto no se reportaba en los resultados, sabiendo que este proceso se lleva a la par con la degradación y la mineralización, en algunos casos; sin embargo ya existen estudios que involucran la reducción del color como un parámetro importante en el seguimiento del proceso fotocatalítico.

El estudio de decoloración fotocatalítica heterogénea y homogénea de colorantes azoicos (anaranjado de metilo) empleando TiO_2 dopado con iones de hierro soportados sobre una matriz de silicio (Orozco, C. S. L. y colaboradores, 2010) se desarrolló empleando tres fotocatalizadores: Fe/SiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ y $\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$ donde se demuestra que el proceso se lleva a cabo principalmente por fotocátalisis heterogénea. La contribución de la catálisis homogénea es mínima. Además el fotocatalizador $\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$ presenta efectos sinérgicos en la decoloración fotocatalítica bajo iluminación UV a las condiciones dadas.

Se han desarrollado estudios de fotocátalisis heterogénea empleando TiO_2 en el tratamiento de los efluentes de la industria textil y litográfica, donde se han encontrado aportes importantes en este campo (López C., Rosario, Espinoza G., Abel, Litter, Marta I., 2002), (Díaz G., Diana, Rendón P., Andrés F, 2008) donde solo se usó TiO_2 en los residuos industriales de una industria litográfica. Los resultados obtenidos muestran la efectividad y la viabilidad del proceso de fotodecoloración catalítica, se midió, además, el efecto causado por fotólisis donde la degradación de la materia causada por la energía solar UV no es significativa en comparación con los resultados aportados por el uso del TiO_2 . Esto se incluye en el trabajo realizado por el grupo de investigación en procesos avanzados de oxidación para tratamientos químicos y biológicos (GAOX – Universidad del Valle).

Además, se registran innovaciones en los tratamientos de residuos de efluentes líquidos en otros campos industriales, como por ejemplo: el sector alimenticio, farmacéutico y productos agroquímicos, obteniendo resultados de decoloración para el primer sector del 99.65% (Gil P., Edison, Molina T., Kevin, 2006). También se tienen investigaciones donde el proceso de fotocátalisis puede combinarse con tratamientos biológicos para incrementar la mineralización y aumentar la biodegradabilidad de acuerdo a las características del efluente (Oller A., Isabel, 2008).

La combinación de diferentes técnicas hace que los resultados de un proceso difieran en su respuesta, en la fotocátalisis heterogénea existen factores sinérgicos que intervienen en el sistema a las diferentes condiciones en que este se encuentre. Hay diferentes fenómenos que alteran la respuesta del estudio, tal es el caso de la fotólisis, la adsorción de la tinta en la superficie del catalizador y la fotooxidación con H_2O_2 , como principales. Se mencionó anteriormente la fotólisis (Díaz G., Diana, Rendón P., Andrés F, 2008) la cual afecta poco en la respuesta a la decoloración de la mezcla de tintas; otro fenómeno es la adsorción sobre la superficie del fotocatalizador donde este es influenciado por parámetros como el pH y la temperatura principalmente (Betancourt C., Julián A., Castillo H., Sergio A., 2010)

donde se reportan datos que resaltan la importancia de este fenómeno y su interacción con el TiO_2 , que además tiene alta sensibilidad a pH ácido y temperaturas bajas.

La fotooxidación causada solo por H_2O_2 (Cifuentes M., Gerardo, Durand M., Luis, Sepúlveda C., Luisa, 2004) tiene una cinética de degradación de primer orden con dependencia directa de la temperatura, donde se tiene un comportamiento inverso entre la concentración de tinta y la conversión; así, a mayores cantidades de H_2O_2 se tiene mayor eficiencia, el exceso del oxidante no altera mayormente la cinética del sistema.

Los resultados de estos y otros estudios proveen un rango de las concentraciones del contaminante a tratar, del TiO_2 , H_2O_2 y aire adecuados, para obtener buenos porcentajes de degradación y mineralización además de demostrar la efectividad y viabilidad del proceso.

4. METODOLOGÍA

El desarrollo experimental de la decoloración fotocatalítica se llevó a cabo en un reactor parabólico compuesto de tres paneles, como puede verse en la Figura 2, cada panel a su vez se compone de 10 tubos interconectados por codos y uniones de PVC, con una longitud de 1.27 m cada uno y un diámetro de 2.9 cm, cuyo material de fabricación es en vidrio boro silicato, por ser un material de alta transmitancia a la radiación ultravioleta, la bomba usada para este equipo es de tipo centrífuga con una velocidad de flujo de 16 L/min.

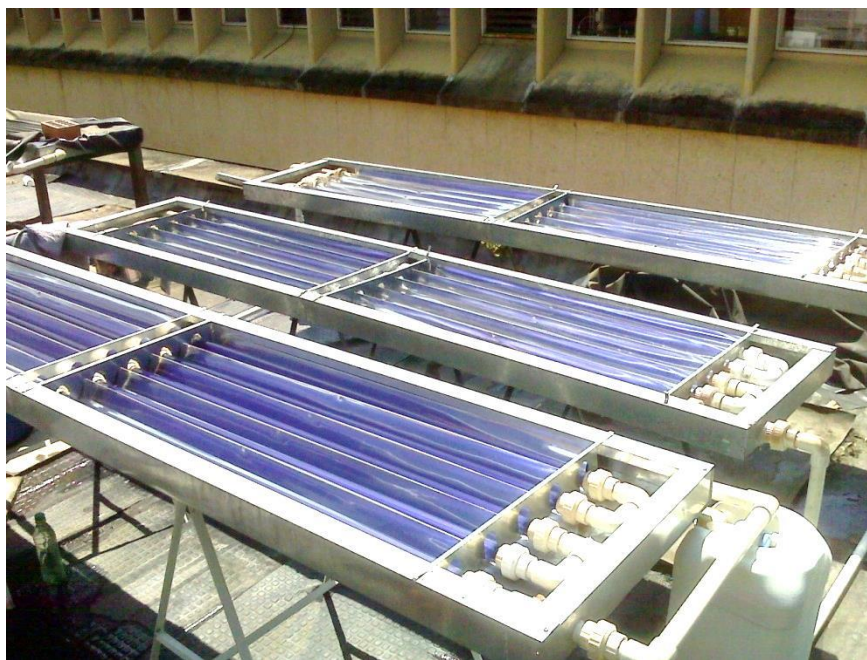


Figura 2. Reactor colector parabólico compuesto.

El fotorreactor opera con un tanque de almacenamiento de 100 L aproximadamente, el circuito de tubos (tubos de vidrio y PVC) almacena un volumen total de 35.5 L de los cuales 26.8 L permanecen iluminados en su paso por los tubos de vidrio.

Se estudió una mezcla de tintas, procedentes de una industria litográfica que se hacen recircular en el colector parabólico compuesto (CPC) al contacto con radiación solar,

empleando dióxido de titanio (TiO_2), degussa-P25 (evonik-P25), como fotocatalizador y peróxido de Hidrogeno (H_2O_2) al 50% v/v, como oxidante.

El proceso de fotocatálisis heterogénea desarrollado también involucra otros procesos que ocurren simultáneamente, como es el caso de la adsorción de la tinta en la superficie del fotocatalizador, la fotólisis y la oxidación por peróxido de hidrógeno, principalmente, que contribuyen a la decoloración de la solución a tratar.

La tesis se desarrolló en varias etapas con el fin de conocer el aporte al proceso de cada una de ellas, cabe resaltar que en el proceso se trataron 70L de solución tinta:agua y que la etapa de principal interés de estudio corresponde a la etapa 2; dichas etapas son:

4.1 ETAPA 1

Solución de tinta + UV (solar) + TiO_2 , esta etapa consta de 9 experimentos descritos por un diseño 3^2 , cuyos factores son disolución tinta:agua en tres niveles (X, X', X'') y concentración de fotocatalizador, en tres niveles (Y, Y', Y''), como se muestra en la Tabla 1. La Tabla 2 muestra la distribución de los experimentos. Esta etapa se tomó como base para el estudio del proceso a evaluar (etapa 2).

4.2 ETAPA 2

Solución de tinta + UV (solar) + TiO_2 + H_2O_2 , en la que el diseño experimental fue 3^3 para un total de 27 experimentos, cuyos factores son dilución tinta:agua, concentración de fotocatalizador y concentración de H_2O_2 , cada uno con tres niveles descritos en la Tabla 1, la distribución experimental se muestra en la Tabla 2.

Tabla 1. Descripción de valores de las variables controladas.

Variable	Descripción	Proporción (1 unidad de volumen de tinta: unidades de volumen de agua)
X	0.002 L tinta/ L solución	1:500
X'	0.001 L tinta/ L solución	1:1000
X''	6.7×10^{-4} L tinta/ L de solución	1:1500
Variable	Descripción (gramos de fotocatalizador en 70L de solución)	Concentración de fotocatalizador (g/L solución)
Y	21	0.3
Y'	42	0.6
Y''	63	0.9
Variable	Descripción Cantidad de H ₂ O ₂ (mL) en 70L de solución	Concentración de H₂O₂ (ppm)
Z	1.75 mL	25
Z'	3.5 mL	50
Z''	5.25 mL	75

Tabla 2. Distribución experimental para las etapas 1 y 2.

EXPERIMENTACIÓN							
ETAPA 1				ETAPA 2			
EXP	VARIABLES	EXP	VARIABLES	EXP	VARIABLES	EXP	VARIABLES
1	X Y	1	X Y Z	10	X' Y Z	19	X'' Y Z
2	X Y'	2	X Y Z'	11	X' Y Z'	20	X'' Y Z'
3	X Y''	3	X Y Z''	12	X' Y Z''	21	X'' Y Z''
4	X' Y	4	X Y' Z	13	X' Y' Z	22	X'' Y' Z
5	X' Y'	5	X Y' Z'	14	X' Y' Z'	23	X'' Y' Z'
6	X' Y''	6	X Y' Z''	15	X' Y' Z''	24	X'' Y' Z''
7	X'' Y	7	X Y'' Z	16	X' Y'' Z	25	X'' Y'' Z
8	X'' Y'	8	X Y'' Z'	17	X' Y'' Z'	26	X'' Y'' Z'
9	X'' Y''	9	X Y'' Z''	18	X' Y'' Z''	27	X'' Y'' Z''

4.3 FASE OSCURA

Solución de tinta + TiO₂, proceso de adsorción, esta etapa se realizó a escala laboratorio y en ausencia de luz, tomando un valor intermedio de fotocatalizador, 0.6 g/L de solución, con el fin de obtener los efectos causados por adsorción del fotocatalizador para las diferentes proporciones de tinta, a través de curvas de adsorción.

Para realizar las curvas de adsorción se ha tomado como variables controlables la temperatura (25°C y 40°C) cuyos valores se establecieron teniendo en cuenta la temperatura ambiente y la alcanzada en el proceso. Para el pH sabiendo que el punto de carga cero (ZPC) para el TiO₂ es de 6.9 ± 0.1 en unidades de pH (Betancourt C., Julián A, Castillo H., Sergio A, 2010), se establecieron los valores de 8.0 ± 0.3 y 5.0 ± 0.3 ya que estos se registran como máximo y mínimo en el proceso de decoloración fotocatalítica, además de encontrarse por debajo y por encima del valor del ZPC.

En esta etapa se utilizó una solución de 0.5 L de cada una de las proporciones a decolorar, 0.3 g de TiO_2 , durante 4 horas de tratamiento, se utilizó para esto planchas de agitación que además permitieron el control de las temperaturas anteriormente establecidas. Posteriormente se centrifugó y filtro cada una de las muestras para analizarlas en el espectrofotómetro y así obtener la concentración de tinta en la solución en ppm.

En la sección de resultados se muestra el proceso decolorativo de la mezcla en 15 minutos de tratamiento a escala piloto en ausencia de radiación UV (solar).

4.4 FOTÓLISIS

Solución de tinta + UV (solar): para verificar si la proporción tinta: agua bajo energía radiante UV se decolora, sin embargo en investigaciones anteriores se reportan resultados al respecto, como se observa en la sección de resultados.

4.5 SOLUCIÓN DE TINTA + H_2O_2

Debido a que el peróxido de hidrogeno también forma parte del proceso de decoloración se evaluó su aporte al mismo, por lo tanto la fase experimental se llevó a escala laboratorio para las tres disoluciones de tinta a una concentración intermedia de peróxido (50 ppm).

4.6 ANÁLISIS DE LABORATORIO

Las muestras a analizar fueron recolectadas cada 800 kJ/m^2 de energía irradiada acumulada para las etapas 1 y 2 y el procedimiento para su análisis de laboratorio fue el mismo para todas, el cual se describe a continuación.

1. Disponer los viales de acuerdo al tiempo de recolección de la muestra. Para todos los ensayos se tiene una muestra que corresponde a la proporción tinta:agua original, denominada muestra B.
2. Medir el pH de recepción de las muestras, que describe el comportamiento a lo largo del proceso de decoloración.
3. Neutralizar las muestras llevando el pH a 7.0 ± 0.15 con el fin de obtener datos como color, absorbancia, turbidez a condiciones semejantes.
4. Ya que estas muestras contienen el fotocatalizador, este se removió para poder llevar a cabo los diferentes análisis, por lo tanto se centrifugaron las muestras a 1900 rpm, por un tiempo de 10 minutos.
5. Cabe aclarar que la muestra de solución original no fue sometida al proceso de centrifugado, posteriormente se midió la turbidez a todas las muestras en el turbidímetro 2100N HACH.
6. Se filtraron las muestras, utilizando papel filtro de celulosa con un tamaño de poro de aproximadamente 20 a 25 μm , esto con el fin de remover solidos suspendidos que son aquellos que brindan la propiedad del color aparente y al ser removidos se obtiene el color verdadero para dichas soluciones.
7. Se midió absorbancia y color en unidades Pt-Co a 340 nm (longitud de onda a la cual debe medirse el color según el Standard method for the examination of water and wastewater) en el espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 a cada muestra.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Antes del análisis de laboratorio es necesario destacar que los cambios de color aparente en algunas ocasiones se notaron a simple vista en reactor después de aproximadamente 2 horas de tratamiento.

El proceso de decoloración fotocatalítica para el tratamiento de una solución tinta:agua de 70 L duró en promedio 4 horas.

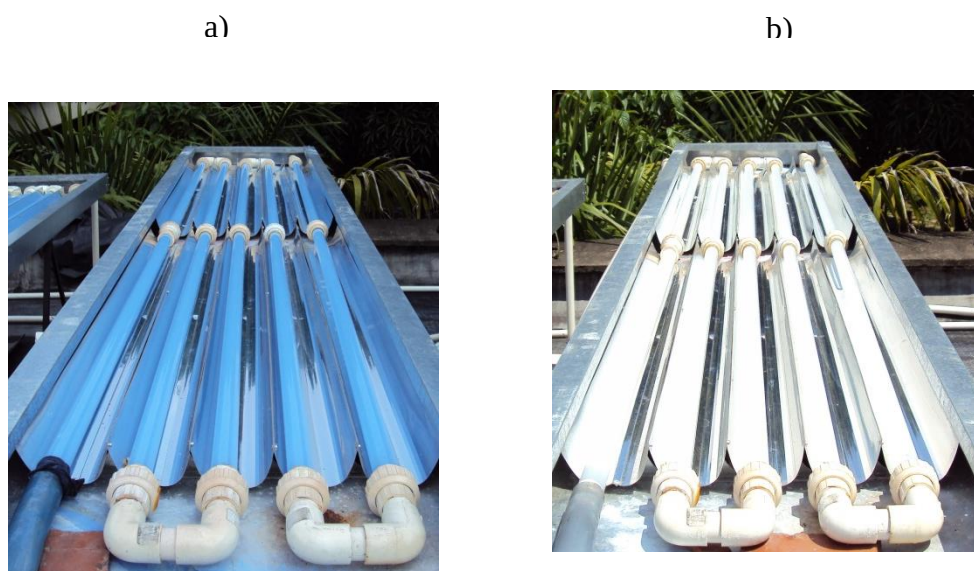


Figura 3. Vista del reactor durante el proceso de decoloración fotocatalítica. a) Fase inicial
b) Fase final.

Ya que la variable de respuesta es el porcentaje de decoloración, se ha establecido su cálculo por medio de la ecuación (1), teniendo en cuenta que la lectura del color se realizó a una longitud de onda de 340 nm en unidades Pt-Co, medidos en el espectrofotómetro Shimadzu UV-1800.

$$\% \text{ Decoloración} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Donde C_i es el color de la mezcla inicial de tintas y C_f el color de la muestra final en el proceso.

5.1 ETAPA 1

Las variables a analizar en esta etapa son la proporción tinta:agua y la concentración de fotocatalizador (g/L). En la Tabla 1 se consignaron los valores respectivos para cada experimento. La Tabla 3 reporta los resultados porcentuales para la etapa1.

Tabla 3. Resultados porcentuales para la decoloración en la etapa 1.

Etapa 1		Proporción (1 unidad de volumen de tinta: n unidades de volumen de agua)		
		X	X'	X''
		1:500	1:1000	1:1500
Color verdadero inicial Pt – Co*		63.36	65.09	62.19
% decoloración				
Concentración de TiO ₂ (gramos de fotocatalizador/L de solución)	Y = 0.3	53.05	30.75	4.74
	Y' = 0.6	49.31	42.03	30.41
	Y'' = 0.9	69.22	55.08	59.24

* Los valores corresponden al color verdadero inicial promedio para cada grupo de solución tinta:agua.

Al tomar cada fila de la Tabla 3 (concentración constante de TiO₂) se nota que el porcentaje de decoloración en general aumenta a medida que aumenta la concentración de tinta (1:500), de derecha a izquierda. Este comportamiento no se presenta para las investigaciones estudiadas (O., Prieto y colaboradores, 2005), en ellas lo que ocurre es que a mayor cantidad de tinta hay obstrucción en el paso de luz y por lo tanto el fotocatalizador no es eficiente; aquí se tiene el caso contrario, lo que indica que hay fenómenos que deben

ser considerados tales como la adsorción de la tinta sobre la superficie del catalizador, por eso en el desarrollo de este proyecto se tuvo en cuenta este aspecto y se realizó una fase oscura que determinará la influencia solo por adsorción. También cabe señalar que las diferentes cantidades de tinta empleadas aportan a un desempeño distinto y decreciente del pH durante el proceso. Este comportamiento también se tuvo en cuenta en la fase oscura. Para mayores concentraciones de tinta el pH es más ácido; sabiendo que el pH es un factor que influye en la variable de respuesta; a menor pH hay mayores porcentajes de decoloración. Tanto la concentración de tintas como el pH son variables que afectan la variable de respuesta, además de la temperatura, las cantidades de TiO_2 y H_2O_2 , tiempo e intensidad lumínica son causantes de variación en la respuesta al igual que los efectos sinérgicos y antagónicos existentes entre ellas.

Cada columna de la Tabla 3 muestra cantidades constantes de tinta y el cambio de las concentraciones de TiO_2 (de arriba hacia abajo), se observa un mayor porcentaje de decoloración para mayores cantidades de fotocatalizador. Esto ratifica que el aumento del TiO_2 permite que existan más sitios activos para generar radicales hidroxilos y, por ende, mayor probabilidad de que se incremente el porcentaje de decoloración, ya que es la interacción de los radicales hidroxilos con los componentes de la tinta, lo que genera cambios en las condiciones de decoloración.

Se obtuvo un porcentaje de 69.22% como el más alto registrado para la etapa 1, este comportamiento se puede explicar en el sentido de que los radicales hidroxilo reaccionan exclusivamente cerca de la región en donde se forman, es favorecido si la concentración inicial de sustrato es alta, porque aumenta la probabilidad de colisión entre el material orgánico y la especie oxidante en su corto tiempo de vida (T., Sauer y colaboradores, 2002).

Se esperaban resultados favorables para altas concentraciones de fotocatalizador y bajas concentraciones de tinta (O., Prieto y colaboradores, 2005). Esto debido a que a mayores cantidades de TiO_2 y menores cantidades de tinta, se presentan más sitios activos

disponibles para llevar a cabo el proceso fotocatalítico, sin embargo es muy probable que se dé el fenómeno de apantallamiento.

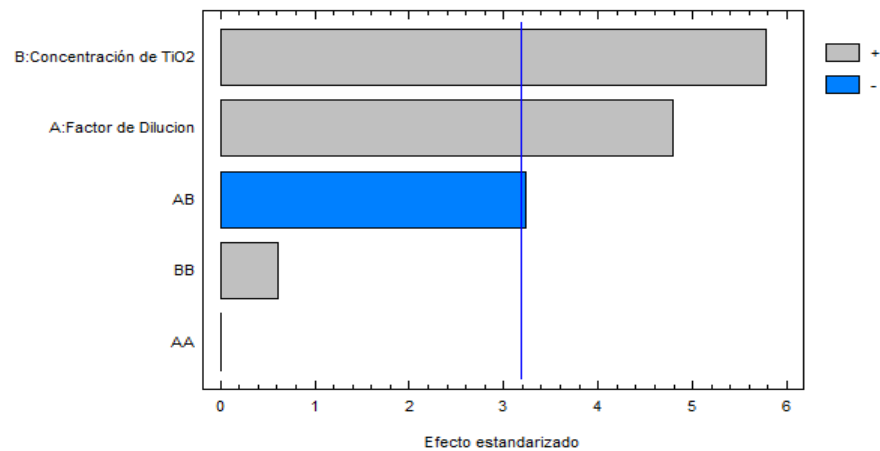


Figura 4. Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de decoloración.

La Figura 4 muestra las variables que inciden en el proceso de decoloración por medio de barras, las variables significativas están denotadas por las barras que sobrepasan la línea de color azul, el color gris indica un efecto directamente proporcional a la decoloración, mientras que el color azul refleja un efecto inverso, por lo tanto las variables que dominan el proceso son la concentración de TiO₂ (B), factor de dilución (A), y su interacción (AB), siendo la más influyente la concentración de TiO₂.

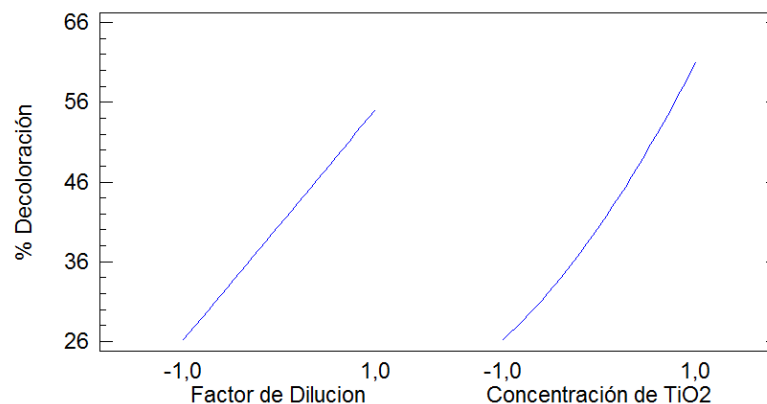


Figura 5. Efectos principales para el porcentaje de decoloración.

La Figura 5 muestra los factores dilución y concentración de TiO_2 y su efecto en la decoloración, en donde se observa en los dos casos que a una concentración mayor se obtienen mejores resultados, presentando valores desde el 26% al 54% de decoloración para el factor de dilución, mientras que para la concentración de TiO_2 se tienen porcentajes desde el 26% al 61% aproximadamente. Siendo este comportamiento coherente con investigaciones realizadas por otros autores, donde se reportan datos del porcentaje de decoloración más altos para mayores cantidades de TiO_2 y de proporción tinta:agua, para una energía UV acumulada alta (mayor a 700 KJ/m^2).

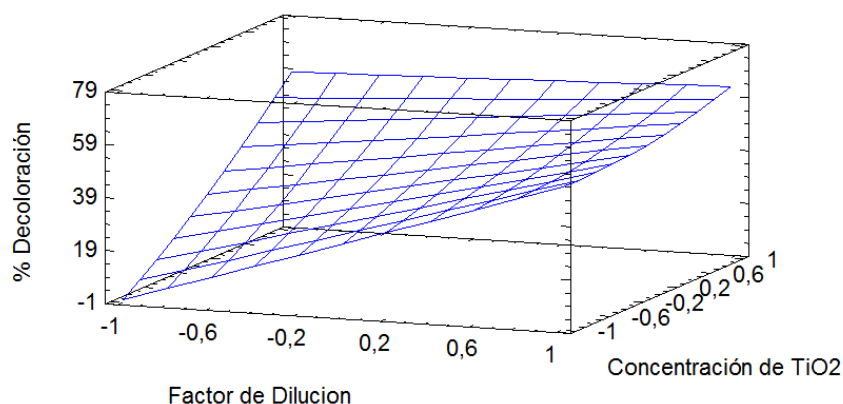


Figura 6. Superficie de respuesta estimada para la etapa 1. ($R^2=90$, $S=7.36$).

La Figura 6 representa un diagrama de tendencia proporcional entre las variables y su respuesta, incrementándose el porcentaje de decoloración al incrementar el valor de sus dos factores (dilución de tinta y concentración de TiO_2).

5.2 ETAPA 2

Los resultados de la etapa 2 muestran los porcentaje de decoloración para las diferentes proporciones de tinta:agua, concentración de TiO_2 (g TiO_2 /L de solución) y cantidad de H_2O_2 (ppm). La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos para esta etapa.

Tabla 4. Resultados porcentuales para la decoloración de la etapa 2.

Etapa 2		Proporción (1 unidad de volumen de tinta:unidades de volumen de agua)		
		X	X'	X''
		1:500	1:1000	1:1500
Color verdadero inicial Pt-Co*		63.36	65.09	62.19
Concentración de TiO_2 (gramos de fotocatalizador/ L de solución)	Concentración de H_2O_2 (ppm)	% decoloración		
Y = 0.3	Z = 25	12.24	15.01	30.58
	Z' = 50	34.82	17.01	21.86
	Z'' = 75	26.26	19.02	12.54
Y' = 0.6	Z = 25	21.96	25.17	41.40
	Z' = 50	97.93	19.88	27.86
	Z'' = 75	84.98	17.79	18.94
Y'' = 0.9	Z = 25	84.10	73.12	2.08
	Z' = 50	75.93	48.61	15.25
	Z'' = 75	47.60	65.08	61.44

*Los valores corresponden al color verdadero inicial promedio para cada grupo de solución tinta:agua.

La decoloración fotocatalítica para este experimento presenta un porcentaje de decoloración del 61.44%, solo hasta el final del tratamiento después de 3.5 horas aproximadamente. (Ver anexo A3).

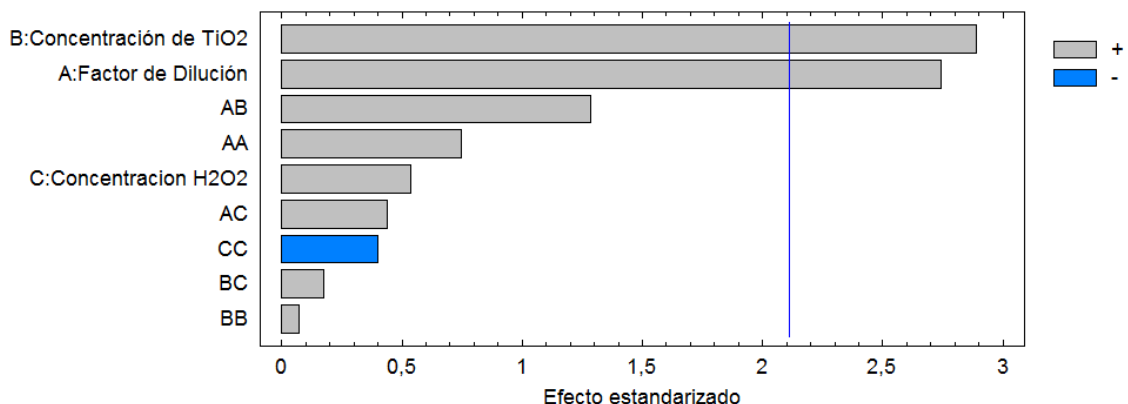


Figura 7. Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de decoloración.

La Figura 7 muestra los efectos estimados de los diferentes factores y su contribución al proceso de decoloración en donde B: concentración de TiO_2 , A: factor de dilución tinta:agua, C: concentración de H_2O_2 , y sus interrelaciones, donde se observa que los factores más influyentes y proporcionales al porcentaje de decoloración son: la concentración de TiO_2 y el factor de dilución mientras que la concentración de H_2O_2 no afecta significativamente el resultado del proceso decolorativo.

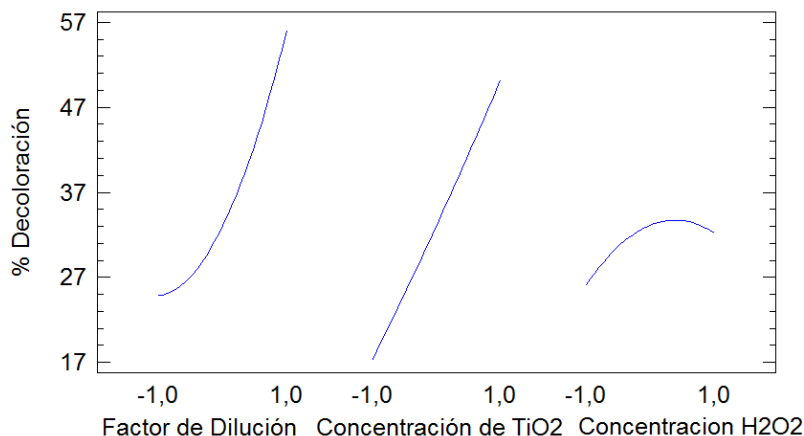


Figura 8. Efectos principales para el porcentaje de decoloración.

La Figura 8 indica el comportamiento de los 3 factores evaluados y sus respectivos niveles, donde 1 corresponde al valor máximo asignado a la variable, 0 valor medio, -1 valor mínimo que toma la variable, como se observa existe una mejor decoloración cuando el nivel de la concentración de H_2O_2 es medio (50 ppm) con porcentajes de decoloración entre el 27 y 37%, en cuanto a la concentración de TiO_2 se presenta un comportamiento directamente proporcional al porcentaje de decoloración, obteniéndose resultados desde el 17% hasta aproximadamente el 50%, el factor de dilución presenta un comportamiento similar a la concentración de TiO_2 , donde altas concentraciones de tinta proveen altos porcentajes de decoloración, con valores desde el 25 hasta el 54%.

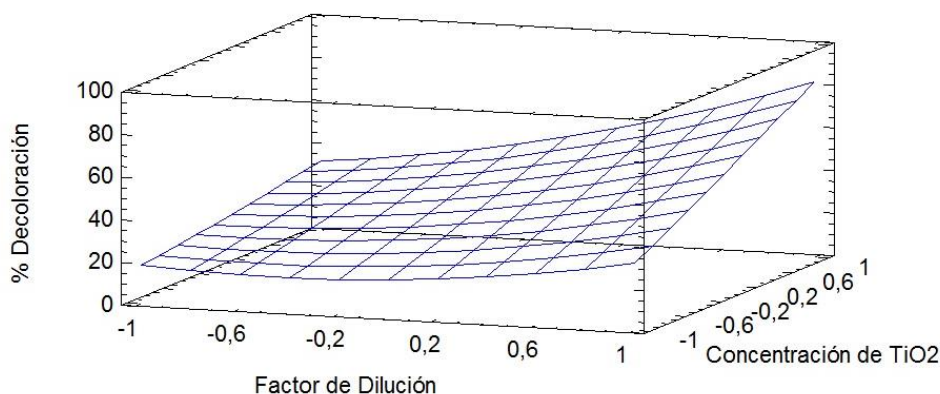


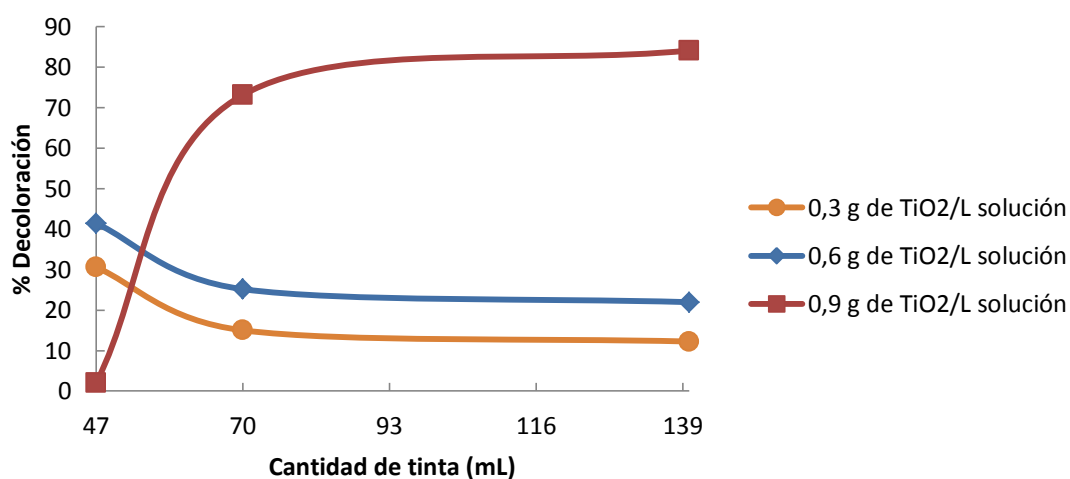
Figura 9. Superficie de respuesta estimada, concentración de H_2O_2 : 50 ppm. ($R^2=84.45$, $S=9.20$).

La Figura 9 indica la proporción de los dos factores destacados en el diagrama de Pareto y el porcentaje de decoloración para una concentración constante en el nivel medio de H_2O_2 , ya que a este nivel se alcanzan los resultados más altos. Esta figura confirma la tendencia mostrada en la Figura 6 para la etapa 1.

Lo más adecuado sería que al disminuir la concentración de tinta, el porcentaje de decoloración decrezca a cada cantidad constante de H_2O_2 (Cifuentes M., Gerardo y colaboradores, 2004), en cambio lo que ocurre es lo contrario, esto puede ser causado por el fenómenos de adsorción. La Tabla 4 muestra una tendencia similar a la Tabla 3, con

algunos valores más representativos, como un porcentaje de decoloración de 97.93% para las condiciones XY'Z', lo que indica que disminuye para Y'' (0.9 g TiO₂/L solución) esto a causa del papel antagónico y sinérgico existente entre los diferentes fenómenos que interactúan (proporción tinta:agua, cantidad de TiO₂, Cantidad de H₂O₂, cambio de temperatura, variación de pH, etc.). Así, una observación detenida de esta tabla muestra que el H₂O₂ no tiene un comportamiento exactamente predecible, no hay afinidad por una tendencia al variar su concentración. Se observa entonces que las variables que influyen con mayor fuerza son la dilución de tinta y la concentración de TiO₂.

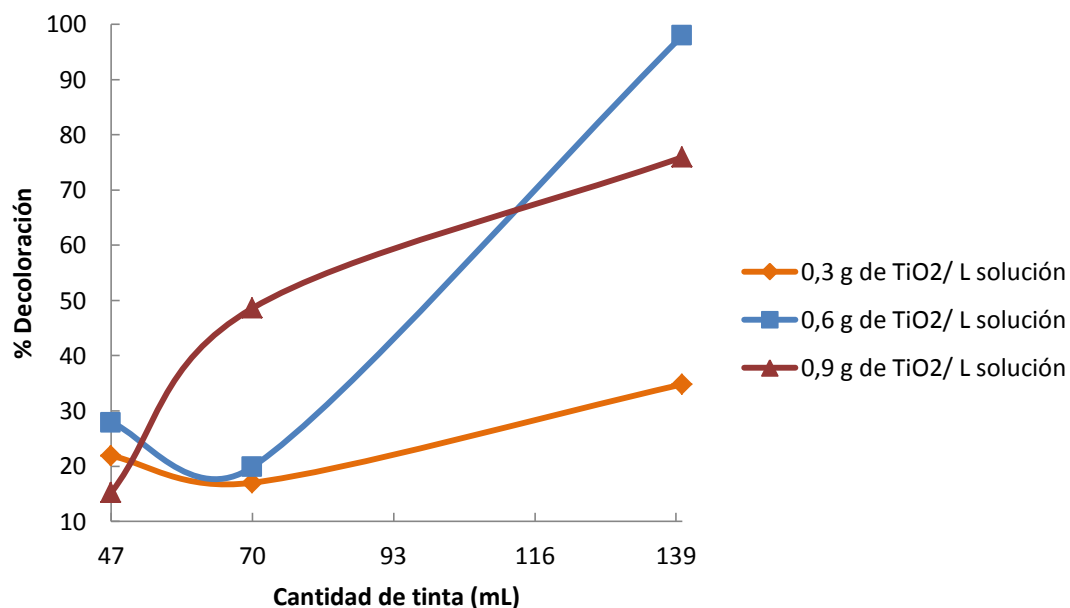
La interpretación de estos datos se facilita empleando gráficas que describan el comportamiento de unas variables, dejando constantes otras.



Nota: Las cantidades de tinta 47mL, 70 mL y 140 mL representan las proporciones 1:1500, 1:1000, 1:500 en 70 L de solución, respectivamente.

Figura 10. Porcentaje de decoloración a 25 ppm de H₂O₂.

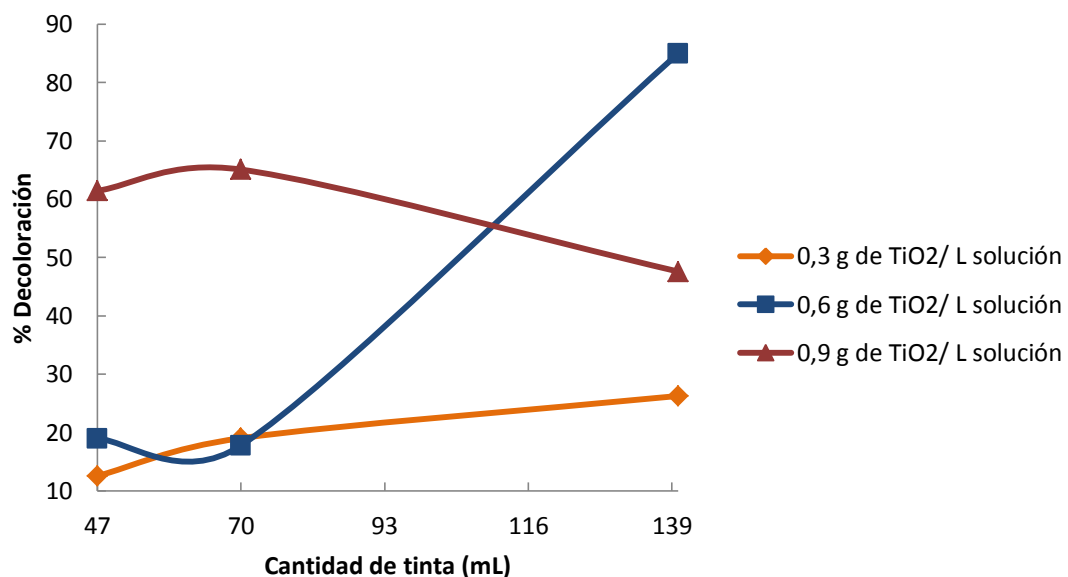
La Figura 10 muestra el comportamiento de las variables cantidad de tinta – cantidad de TiO₂ a una concentración constante de 25 ppm de H₂O₂.



Nota: Las cantidades de tinta 47mL, 70 mL y 140 mL representan las proporciones 1:1500, 1:1000, 1:500 en 70 L de solución, respectivamente.

Figura 11. Porcentaje de decoloración a 50 ppm de H₂O₂.

La Figura 11 describe de manera similar el comportamiento que existe entre las variables en estudio a una concentración constante de 50 ppm de H₂O₂. Los resultados conservan la tendencia de la etapa 1, así como de la Figura 10, mostrando porcentajes de decoloración significativos para mayores cantidades de tinta y TiO₂.



Nota: Las cantidades de tinta 47mL, 70 mL y 140 mL representan las proporciones 1:1500, 1:1000, 1:500 en 70 L de solución, respectivamente.

Figura 12. Porcentaje de decoloración a 75 ppm de H₂O₂.

La Figura 12 muestra que se conserva la tendencia de la variable de respuesta en la que se obtienen altos porcentajes de decoloración a altas concentraciones de tinta y TiO₂.

La Tabla 4, reportó el mayor porcentaje de decoloración para el experimento XY'Z', equivalente a 97.93%. Un estudio más detallado de este ensayo nos muestra la evolución de cada muestra durante el proceso (ver Anexo A1). La Figura 13 muestra el cambio del color verdadero en función del tiempo en el proceso. El pH, que es una de las variables que no se controló, también se vio involucrado como un factor en el proceso decolorativo, obteniendo altos porcentajes de decoloración en medios ácidos. Para XY'Z' se comenzó con un pH de 7.99 que luego de transcurridos 150 minutos aproximadamente, descendió hasta 6.88. La temperatura que es una variable que se tuvo en cuenta en la fase oscura, también tiene incidencia, para este experimento inició en 27°C y finalizó a 45°C.

En cuanto al tiempo de tratamiento se determinó que en el transcurso del proceso los porcentajes de decoloración se incrementan hasta un punto de equilibrio donde estos tienden a ser constantes, aproximadamente a las 4 horas, además debe tenerse en cuenta factores externos como la radiación UV.

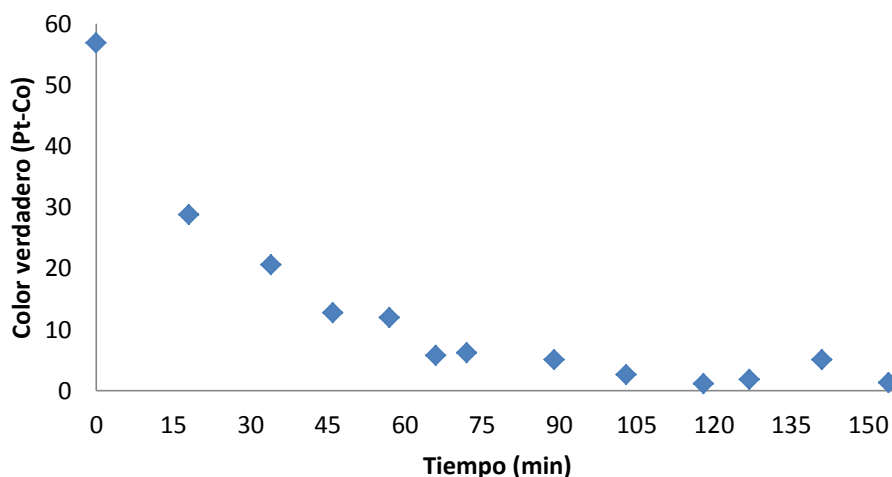


Figura 13. Color verdadero (Pt-Co) vs tiempo (min) para el experimento XY'Z'.

La Figura 13 muestra el proceso de decoloración para el experimento XY'Z' correspondiente a una solución 1:500, siendo esta la más concentrada en tinta, se presenta una remoción del color del 63.84% en los primeros 34 minutos y finalmente después de haber transcurrido cerca de 155 minutos se registra un porcentaje de decoloración del 97.93 % con un valor de color de 1.309 unidades Pt-Co (Ver anexo A1).

Además en la Tabla 4 se pueden observar los mejores resultados por columnas (cambio de dilución de tinta), donde se puede también detallar el resultado para el ensayo X'Y''Z, el cual tiene un porcentaje del 73.12 % siendo este el mayor valor para una dilución 1:1000.

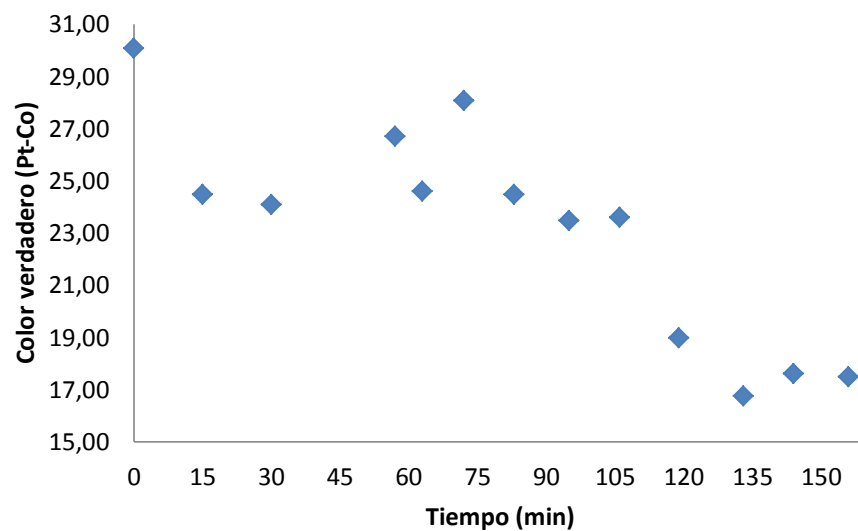


Figura 14. Color verdadero (Pt-Co) vs Tiempo (min) para el experimento X'Y''Z.

La Figura 14 no muestra un comportamiento definido para la decoloración, sin embargo se observa el decrecimiento de los valores de color, puede notarse que cerca de los 95 minutos se presenta una decoloración aproximada del 63.90% (ver anexo A2).

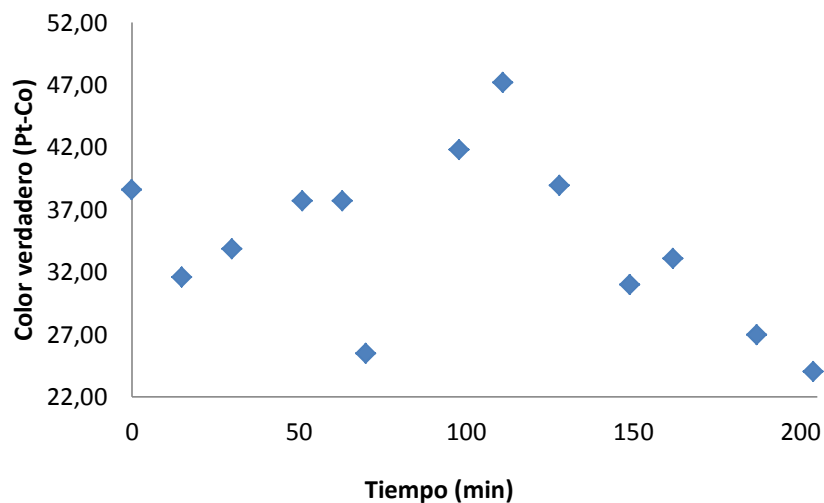


Figura 15. Color verdadero (Pt-Co) vs Tiempo (min) para el experimento X''Y''Z''.

La decoloración fotocatalítica para la etapa 2 muestra resultados que se pueden considerar previsibles de acuerdo a la anterior etapa. A pesar de que la teoría mostraba una tendencia clara para el comportamiento del oxidante, en este experimento se presentaron resultados preferentes a las cantidades medias empleadas, aunque su variación no mostró tendencia clara a causa de la sinergia de las condiciones presentes. Los mejores resultados por columna (proporción tinta:agua) se presentaron para XY'Z' (97.93%) y X'Y''Z (73.12%) donde se conserva la tendencia para las concentraciones de tinta mayores, casi similar que para las cantidades de TiO_2 con variación causada por fenómenos de interacción entre propiedades y condiciones del sistema.

5.3 FASE OSCURA

La fase oscura se llevó a cabo con el objetivo de evaluar los porcentajes de decoloración obtenidos por efecto de la adsorción en la superficie del fotocatalizador. Los resultados obtenidos para las curvas de adsorción se muestran en la Figura 17, donde las variables pH y la temperatura fueron controladas. La Figura 16 muestra el fotocatalizador antes y después de ser sometido al proceso de adsorción.

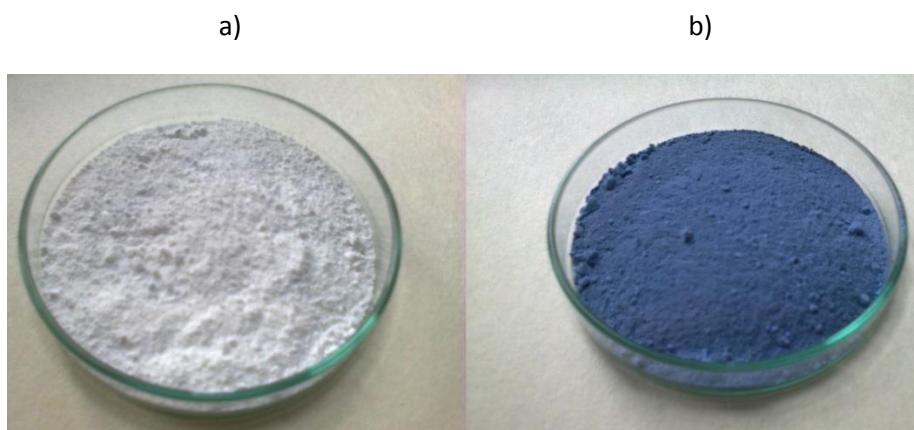


Figura 16. Fotocatalizador (TiO_2) a) antes del proceso, b) después del proceso.

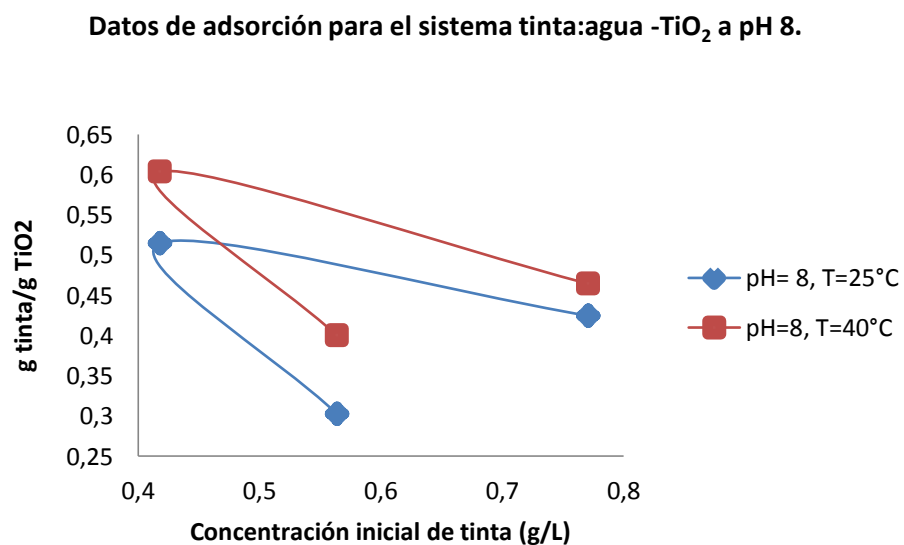
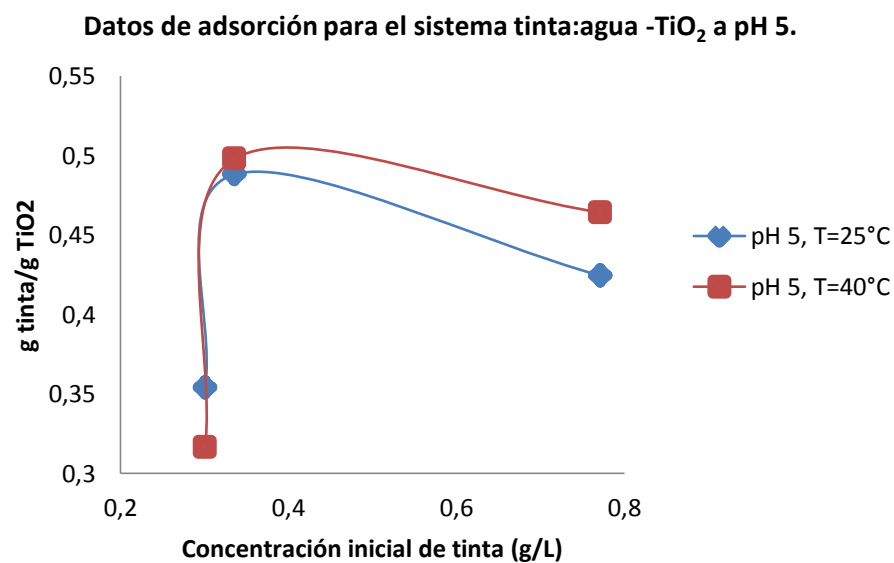


Figura 17. Curvas de adsorción para pH de 5 y 8 a 25 y 40 °C.

Detallando el proceso decolorativo por efecto de la adsorción según la Figura 17 se destaca que a un pH ácido presenta buena decoloración si la concentración de tinta es alta. Para un

pH básico (pH=8) se obtienen buenos resultados de decoloración a una menor concentración de tintas, a escala laboratorio. A temperatura ambiente se observa que la adsorción sobre el fotocatalizador es mucho menor con respecto a los 40°C

En cuanto al proceso de adsorción en la fase experimental a escala piloto se obtuvieron los siguientes resultados en media hora de tratamiento en fase oscura:

Tabla 5. Resultados del proceso de decoloración por adsorción a escala piloto.

Proporción (1 unidad de volumen de tinta:unidades de volumen de agua)	% decoloración promedio
1:500	22.50
1:1000	11.68
1:1500	5.45

Como puede observarse en la Tabla 5 el porcentaje de decoloración por adsorción decrece conforme disminuye la concentración de tinta en la solución, obteniéndose un máximo de 22.50% de decoloración para la solución 1:500 y 5.45% de decoloración para la solución 1:1500, teniendo en cuenta que se reportan valores del 41.40% (Díaz G., Diana, Rendón P., Andrés F., 2008), para decoloración fotocatalítica de una mezcla de colorantes en un CPC.

Por lo anterior se puede afirmar que el sistema solución de tinta – TiO₂ es afín entre si y que la adsorción de la tinta en el fotocatalizador debe considerarse en el proceso fotodecolorativo ya que este ocurre de forma simultánea y proporcional a la concentración de tinta, también presenta porcentajes de decoloración mayores con respecto a la fotólisis y a la decoloración por H₂O₂ como se verá en las secciones siguientes.

5.4 FOTÓLISIS

Se ha tomado el valor reportado en la tesis Decoloración fotocatalítica de una mezcla de colorantes en un CPC (Díaz, G, Diana, Rendón P Andrés F, 2008) en la cual la fotólisis alcanzó tan sólo un 2.60% de decoloración durante 3 horas de tratamiento.

5.5 SOLUCIÓN DE TINTA + H₂O₂:

Se evaluó también el efecto causado directamente por oxidación, usando H₂O₂ en la solución de tintas, la experimentación se llevó a cabo en laboratorio en 400 mL de solución con 50 ppm de H₂O₂. Los resultados porcentuales se encuentran en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados porcentuales por efecto de H₂O₂.

Decoloración por H ₂ O ₂	Proporción (1 unidad de volumen de tinta:unidades de volumen de agua)		
	1:500	1:1000	1:1500
H ₂ O ₂ 50 ppm	-1.80	2.80	-5.99

Los resultados mostrados en la Tabla 6 indican que el H₂O₂ tiene una muy baja incidencia en cuanto a la decoloración a las concentraciones de oxidante planteadas, presentándose solo una decoloración del 2.80%, en la concentración media de tinta; mientras que las concentraciones mayor e inferior presentan valores negativos que posiblemente se deben a una deficiencia de radicales OH[•] debido al grado de penetrabilidad de los rayos UV (turbidez) y por lo tanto de la activación del agente oxidante, además podría pensarse en que la concentración de peróxido no es la suficiente y que se debería obtener un valor de

decoloración mayor para la solución 1:1500 debido a que esta presenta una turbidez mucho menor que la solución 1:500.

La fotocatálisis heterogénea de esta mezcla de tintas a las condiciones establecidas es un proceso altamente factible que contribuye al adecuado tratamiento y manejo de los efluentes contaminantes de este tipo de industrias y por tanto a la conservación del medio ambiente. Sin embargo, en la fotocatálisis también interfieren en el proceso factores como: adsorción en la superficie del catalizador, fotólisis y oxidación por peróxido. El desarrollo experimental permitió identificar y cuantificar el aporte al proceso de decoloración de estos factores, además se obtuvieron datos que describen las condiciones adecuadas para las variables y las condiciones para obtener mejores resultados de decoloración.

Durante el desarrollo de la práctica se notó que el pH tendía a la acidez, favoreciendo de esta manera la decoloración tal como se observa desde la Figura 1-A hasta la 6-A (ver Anexos). Así también a medida que la concentración de tinta en solución disminuye, el tiempo de tratamiento para obtener buenos resultados de decoloración se incrementa, como puede notarse en el experimento X''Y''Z''.

6. CONCLUSIONES

En este estudio se investigó una solución de una mezcla de tintas provenientes de la industria litográfica donde se obtuvieron buenos resultados de decoloración, cuyas variables de estudio fueron la proporción tinta: agua, concentración de fotocatalizador y concentración de H_2O_2 , lo cual arrojó mayores porcentajes de decoloración a mayor concentración de tinta y mayor cantidad de dióxido de titanio, mientras que para la concentración de peróxido de hidrogeno se favorecieron a las cantidades medias tomadas, aunque su incidencia fue muy baja.

Se determinaron las concentraciones adecuadas de TiO_2 y H_2O_2 en el proceso de fotodecoloración (color) de tinta en el rango establecido para este estudio, para las cuales se obtuvieron los más altos porcentajes de decoloración, siendo las mejores condiciones las expuestas a continuación: para la solución 1:500 la cantidad de fotocatalizador corresponde a 0,6 g/L solución y 50 ppm de H_2O_2 (XY'Z'); para la solución 1:1000, 0,9 g/ L solución y 25 ppm de H_2O_2 (X'Y''Z) y finalmente para la solución 1:1500 con 0,9 g/L de solución y 75 ppm de H_2O_2 (X''Y'''Z''), cuyos porcentajes de decoloración fueron 97.93%, 73.12%, 61.44% respectivamente.

7. RECOMENDACIONES

- Durante el desarrollo de esta investigación se llevaron a cabo modos de operación que facilitaron la realización del proyecto pero que pueden ser más viables si se opta por métodos mejor acondicionados, tal es el caso del uso de un mezclador mecánico en el tanque del reactor que homogenice la mezcla, debido a que el catalizador se sedimenta. En nuestro caso se empleó un mezclador manual, aunque se realizó la homogenización de la mezcla, el proceso se volvió tedioso. Es recomendable emplear un mezclador mecánico.
- Investigar e implementar procesos de reactivación del fotocatalizador para su posterior uso.
- La medida de los diferentes parámetros brinda una mayor confiabilidad si se comienza desde las muestras más claras a las más oscuras.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Arias F, Ortiz E, López V. Andrés F, Colina M José A, Machuca M Fiderman “Decoloración fotocatalítica de azul de metileno”. Trabajo de grado Ingeniería Química. Universidad del Valle, (2008).
- [2] Blesa Miguel (compilador), Solar Safewater. “Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua”, (2005).
- [3] Betancourt C Julián A, Castillo H Sergio A, “Modelo matemático para la descripción de la adsorción de ácido dicloro acético (ADA) sobre dióxido de titanio (TiO₂) degussa-P25 (evonik-P25)”, Universidad del Valle, (2010).
- [4] Chidambara Raj C.B., Li Quen H., “Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique”. Chemical Engineering Science 60, 5305 – 5311, (2005).
- [5] Chen H., y., Zahraa, O., Bouchy, M., Thomas, F., Bottero, J., Y.; “Adsorption properties of TiO₂ related to the photocatalytic degradation of organic contaminants in water”; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 85, (1995).
- [6] Cifuentes M., Gerardo, Durand M., Luis, Sepúlveda C., Luisa, “Degradación fotoquímica de tintas flexográficas con radiación UV/H₂O₂”, (2004).
- [7] Clesceri Lenore S, Greenberg Arnold E, Eaton Andrew D, editores, Standard methods for the examination of water and wastewater, Amer Public Health Assn; 20 th edition (January 1999).

- [8] Comber R.D., Haveland-Smith, R.B. "A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane, and xanthene dyes". *Mutation Res.* 98:101-248, (1982).
- [9] Cristóvão R.O., Tavares, A. P. M., Ribeiro, A. S., Loureiro, J. M., Boaventura, R. A. R., Macedo, E. A. "Kinetic modeling and simulation of laccase catalyzed degradation of reactive textile dyes". *Bioresource Technol.* 99: 4769-4774, (2008).
- [10] Díaz G, Diana y Rendón P, Andrés F. "Decoloración fotocatalítica de una mezcla de colorantes en un colector parabólico compuesto". Trabajo de grado Ingeniería Química. Universidad del Valle, (2008).
- [11] Fair G.M., J.C. Geyer, y D.A. Okun. "Water and Wastewater Engineering". 2 Volúmenes. Nueva York: John Wiley and Sons, (1966).
- [12] Garcés G, Luis F, Peñuela M Gustavo A. "Fotocatálisis de aguas residuales de la industria textil utilizando colector solar", *Producción más Limpia*, Vol. 2, No. 1. Enero - Junio (2007).
- [13] Garcés G, Luis F. "Fotocatálisis con TiO_2 de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar". Medellín, Tesis de maestría. Universidad de Antioquia, agosto (2003).
- [14] Garcés G, Luis F. y Peñuela M, Gustavo A. "Cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 en aguas". *Revista Lasallista de Investigación*. Vol. 2, No.2, 21-25, (2005).
- [15] Gil Pavas E., Molina Tirado K., "Aplicación de los sistemas fotocatalíticos para la destrucción de compuestos orgánicos y otras sustancias en fuentes hídricas", Grupo de

investigación en procesos ambientales y biotecnológicos –GIPAB- Universidad EAFIT (2006).

[16] Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elalouia E., Guillard C., Herrmann J. “Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water”. *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 31, 147 – 157, (2001).

[17] *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* Volume 216, Issues 2–3, 15 December 2010, Pages 179–182, 3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry, SP-3, Glasgow U, April (2010).

[18] Malato, S., Blanco J., Vidal A., Richter C., “Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview”. En: *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol.37, 1-15. April (2002).

[19] Leal A. Maria T. “Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones”, *Solar Safe Water*, (2005).

[20] Litter, Marta I, “Tecnologías avanzadas de oxidación: Tecnologías solares Argentina”, *Universidad Nacional de General San Martín*, (2005).

[21] López C., Rosario, Espinoza G., Abel, Litter Marta I., “Photodegradation of an azo dye of the textile industry”, *Universidad Nacional de Ingeniería. Lima – Perú* marzo (2002).

[22] Oller A. Isabel, “Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante Combinación de fotocatálisis solar y Oxidación biológica”, *Tesis doctoral Ingeniería Química, Universidad de Almería*, (2008).

[23] O.R. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun, *Chem. Rev.*, 93,671, (1993).

- [24] Orozco Cerros S.L., Barrera Andrade J.M., Valverde Aguilar G., Gracia Macedo J.A., Ríos Enríquez M.A., Durán de Bazúa M.C., “Decoloración fotocatalítica homogénea y heterogénea de un colorante azoico, empleando como catalizador dióxido de titanio dopado con hierro soportado sobre sílice (Fe/TiO₂/SiO₂)”, UNAM, México, (2010).
- [25] Prieto O., Feroso J., Nuñez Y., del Valle J.L., Irsuta R., “Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂”. Solar energy 79, 376-383, (2005).
- [26] Sauer T., Cesconeto Neto G., H.J. José, R.F.P.M. Moreira, “Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 149, 147-154 (2002).
- [27] Trujillo Camacho M. E., García Gómez C., Hinojosa Palafox J.F., Castellón Barraza F.F.; “Evaluación de compositos TiO₂/clinoptilolita en la fotodegradación del tinte MV-2B en un reactor – concentrador solar CPC”. Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 9, No. 2, pag: 139 – 149. Mayo (2010).

ANEXOS

ANEXO A1 TABLA DE REPORTE EXPERIMENTAL PARA EL ENSAYO XY'Z'

Se muestra a continuación los valores experimentales registrados a lo largo del proceso de decoloración fotocatalítica para la etapa 2 correspondientes a los tres mejores valores de decoloración para cada nivel de proporción tinta:agua.

Fecha: 4/12/2012 XY'Z' solución 1:500

Muestra	Hora	Intensidad	Q	pH	Turbiedad	Absorbancia		Promedio absorbancia	Color aparente (Pt-Co)		Promedio color aparente (Pt-Co)	Color verdadero (Pt-Co)		Promedio color verdadero (Pt-Co)
A*		-	-	7.99	7.61	0.02	0.039	0.030	6.938	14.04	10.49	3.198	3.946	3.572
B**	09:41	-	-	7.84	38.6	0.203	0.199	0.201	76.45	74.95	75.7	57.01	56.63	56.82
1	09:59	-	-	7.72	12	0.078	0.073	0.076				29.71	27.84	28.775
2	10:15	44	0	7.66	8.09	0.054	0.053	0.054				20.73	20.36	20.545
3	10:27	41	8	7.76	9.28	0.034	0.031	0.033				13.25	12.13	12.69
4	10:38	44	16	7.69	10.6	0.032	0.029	0.031				12.51	11.39	11.95
5	10:47	26	22	7.46	16.4	0.021	0.007	0.014				8.394	3.159	5.7765
6	10:52	14	26	7.54	16.6	0.021	0.009	0.015				8.394	3.906	6.15
7	11:09	44	32	7.23	18.5	0.019	0.005	0.012				7.646	2.411	5.0285
8	11:23	45	40	7.21	13.4	0.011	0.001	0.006				4.654	0.541	2.5975
9	11:38	48	48	7.13	15.1	0.003	0.001	0.002				1.663	0.541	1.102
10	11:47	51	56	7	16.2	0.004	0.003	0.004				2.037	1.663	1.85
11	12:01	50	64	6.69	20	0.012	0.012	0.012				5.028	5.028	5.028
12	12:14	19	72	6.88	22.1	0.002	0.005	0.004				1.289	1.329	1.309

* Muestra de agua del proceso ** Muestra de la solución tinta: agua a tratar

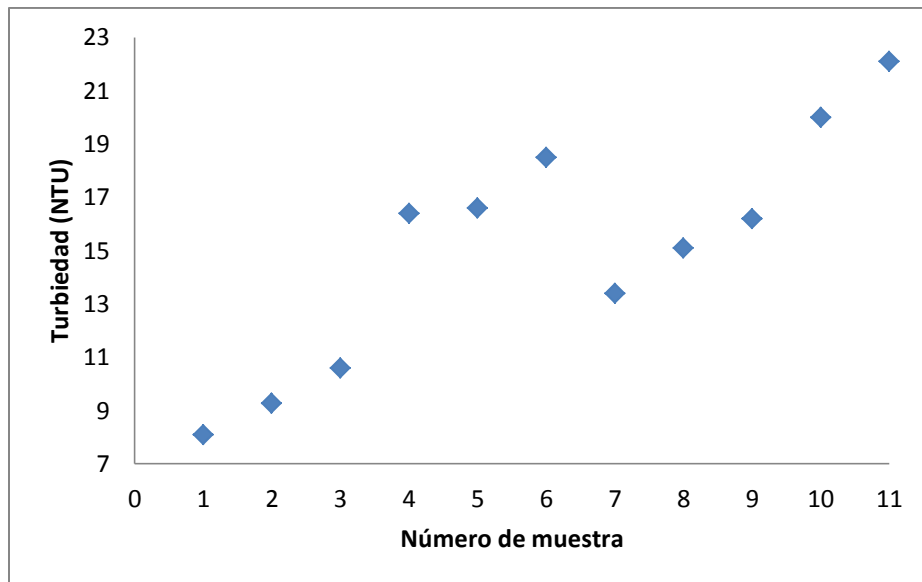


Figura 1-A. Turbidez vs número de muestra para el experimento XY'Z'.

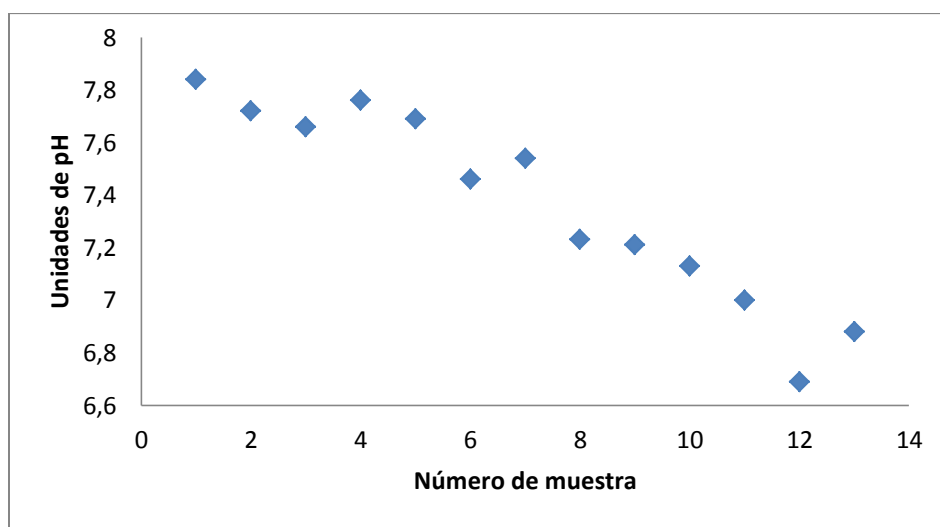


Figura 2-A. Comportamiento de pH vs número de muestra.

ANEXO A2 TABLA DE REPORTE EXPERIMENTAL PARA EL ENSAYO X'Y'Z Fecha: 21/01/2013 solución 1:1000

Muestra	Hora	Intensidad	Q	pH	Turbiedad	Absorbancia			Promedio absorbancia	Color aparente (Pt-Co)		Promedio color aparente (Pt-Co)	Color verdadero (Pt-Co)			Promedio color verdadero (Pt-Co)
A*	09:55			7.08	2.01	0.081	0.088		0.085				29.75	32.37		31.06
B**	10:05			6.97	14.5	0.086	0.072	0.079	0.079	87.29	63.36	75.325	32.7	27.46	30.08	30.08
1	10:20			7.02	9.25	0.07	0.058	0.064	0.064				26.72	22.23	24.47	24.47
2	10:35	35	0	7.12	9.7	0.07	0.056	0.063	0.063				26.72	21.48	24.1	24.10
3	11:02		8	7.09	11.8	0.079	0.062	0.069	0.070				30.08	23.72	26.34	26.71
4	11:08	36	12	7.09	20.5	0.072	0.058	0.063	0.064				27.46	22.23	24.1	24.60
5	11:17	40	16	7.03	18.8	0.082	0.065	0.074	0.074				31.2	24.85	28.21	28.09
6	11:28	39	24	6.91	18.2	0.071	0.056	0.065	0.064				27.09	21.48	24.85	24.47
7	11:40	39	32	6.62	16.4	0.069	0.054	0.061	0.061				26.34	20.73	23.35	23.47
8	11:51	42	40	6.51	19.3	0.068	0.053	0.064	0.062				25.97	20.36	24.47	23.60
9	12:04	36	48	6.37	17.6	0.052	0.043	0.053	0.049				19.99	16.62	20.36	18.99
10	12:18	40	56	6.21	13.4	0.048	0.035	0.047	0.043				18.49	13.63	18.12	16.75
11	12:29	40	64	6.05	23.2	0.047	0.039	0.051	0.046				18.12	15.12	19.61	17.62
12	12:41	40	72	5.97	21.6	0.04	0.042	0.054	0.045				15.5	16.25	20.73	17.49

* Muestra de agua del proceso

** Muestra de la solución tinta: agua a tratar

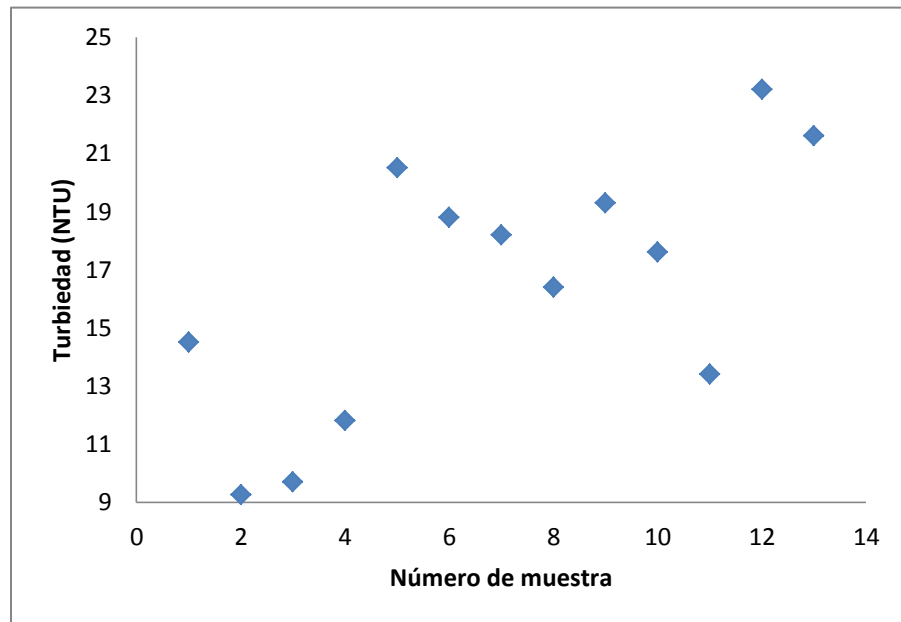


Figura 3-A. Turbidez vs número de muestra para el experimento X'Y''Z.

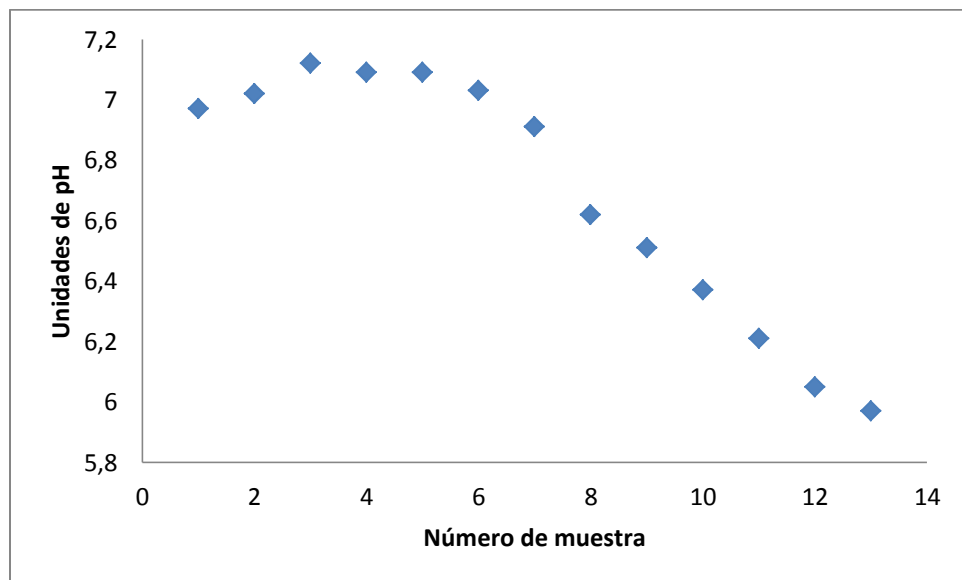


Figura 4-A. Comportamiento de pH vs número de muestra.

ANEXO A3 TABLA DE REPORTE EXPERIMENTAL PARA EL ENSAYO X”Y”Z” Fecha:7/02/2013 solución 1:1500

Muestra	Hora	Intensidad	Q	pH	Turbiedad	Absorbancia			Promedio absorbancia	Color aparente (Pt-Co)			Promedio color aparente (Pt-Co)	Color verdadero (Pt-Co)			Promedio Pt-Co
A	10:30	-		7.58	3.92	0.037	0.036	0.04	0.038	12.51	11.39	13.25	12.38	14.38	14	15.5	14.63
B	10:40	-		7.55	16.8	0.116	0.095	0.094	0.102	46.53	43.92	47.28	45.91	43.92	36.06	35.69	38.56
1	10:55	-		7.1	18.5	0.096	0.077	0.076	0.083					36.44	29.33	28.96	31.58
2	11:10	40	0	7.25	17.6	0.099	0.085	0.083	0.089					37.56	32.33	31.58	33.82
3	11:43	39		7.29	25.5	0.112	0.093	0.093	0.093					42.42	35.32	35.32	36.68
4	11:31	12	8	7.38	22.6	0.11	0.094	0.094	0.099					41.67	35.69	35.69	37.68
5	11:50	10	16	7.12	22.6	0.074	0.062	0.064	0.067					28.21	23.72	24.47	25.47
6	12:18	40	24	6.83	24.9	0.12	0.105	0.106	0.110					45.41	39.8	40.18	41.80
7	12:31	38	32	6.59	28.3	0.131	0.121	0.122	0.125					49.53	45.79	46.16	47.16
8	12:48	10	40	6.54	30	0.11	0.097	0.101	0.103					41.67	36.81	38.31	38.93
9	01:09	36	48	6.45	35.4	0.099	0.073	0.072	0.081					37.56	27.84	27.46	30.95
10	01:22	35	56	6.42	35.1	0.12	0.07	0.071	0.087					45.41	26.72	27.09	33.07
11	01:47	9	64	6.46	33.9	0.09	0.058	0.064	0.071					34.2	22.23	24.47	26.97
12	02:04	36	72	6.31	29	0.084	0.052	0.052	0.063					31.95	19.99	19.99	23.98

* Muestra de agua del proceso

** Muestra de la solución tinta: agua a tratar

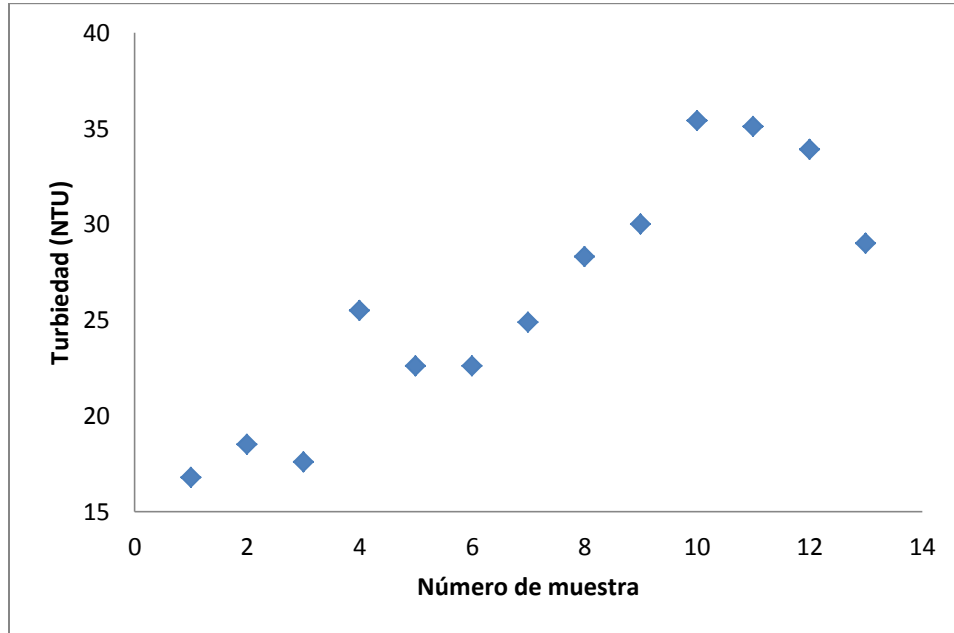


Figura 5-A. Turbidez vs número de muestra para el experimento X'Y'Z'.

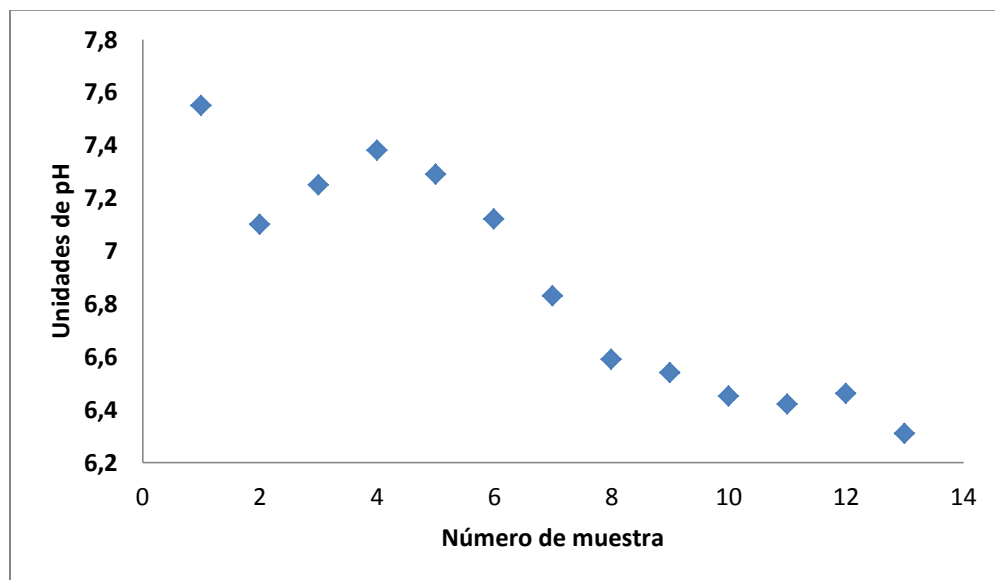


Figura 6-A. Comportamiento de pH vs número de muestra.

ANEXO A4 GLOSARIO

Adsorción: Capacidad especial de ciertos sólidos para hacer que ciertas sustancias específicas de una fase fluida se concentren en la superficie de la misma.

Cloramina: es un compuesto químico de formula NH_2Cl (monocloroamina). Por lo general se utiliza como una solución diluida con función desinfectante.

Degradación: se refiere a varias reacciones en que las moléculas orgánicas pierden uno o varios átomos de carbono, o donde las moléculas complejas se descomponen en otras más simples.

Efluente: la salida o flujos salientes de cualquier sistema que despacha flujos de agua.

Fotolisis: es la ruptura de enlaces químicos por causa de energía radiante. Se llama fotolisis, fotodisociación o fotodescomposición a la disociación de moléculas orgánicas complejas por efecto de la luz, y se define como la interacción de uno o más fotones con una molécula objetivo. Es el proceso en el que se basa la fotosíntesis.

Mineralización: Es la degradación completa de un compuesto a sus constituyentes minerales, en donde el carbono orgánico es oxidado hasta CO_2 .

Dióxido de titanio (TiO_2): fotocatalizador identificado como Degussa –P25 (Evonik-P25), el cual contiene más del 70% de anastasa y el resto lo componen rutilo y una pequeña cantidad de dióxido de titanio en fase amorfaⁱ, la partícula elemental en forma de polvo seco es aproximadamente esférica, con un tamaño de partícula cercano a 20 nm y área superficial de 44 m^2/g ; por otro lado, el tamaño de partícula promedio en agua (aglomerado) es de 5000 nm.

El dióxido de titanio (IV) se presenta en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anastasa (estructura tetragonal, octaédrica) y broquita (estructura ortorrómbica). De los cuales se producen industrialmente las formas rutilo y anastasa.

Peróxido de hidrogeno (H_2O_2): también conocido como agua oxigenada, dioxigen o dioxidano es un compuesto químico con características de un líquido altamente polar, fuertemente enlazado con el hidrogeno tal como el agua, que por lo general se presenta como un líquido ligeramente más viscoso que ésta. Es conocido por ser un poderoso oxidante.

El peróxido de hidrogeno es inestable y se descompone lentamente en oxígeno y agua con liberación de calor. Su velocidad de descomposición puede aumentar mucho en presencia de catalizadores, es capaz de actuar como oxidante o como reductor.

Punto de carga cero del fotocatalizador (ZPC): Es un concepto referente al fenómeno de la adsorción, describe la condición en la que la densidad de carga eléctrica en una superficie adsorbente es igual a cero. Usualmente es el valor de pH en el cual un sólido sumergido en un electrolito presenta carga eléctrica neta igual a cero en su superficie.

Tierra de diatomeas: también conocida como DE, TSS es una roca sedimentaria silícea formada por microfósiles de diatomeas, que son algas marinas unicelulares que secretan un esqueleto silíceo llamado frústula.

Transmitancia: o transmitencia, se define como la fracción de luz incidente, a una longitud de onda especificada, que pasa a través de una muestra.

Turbidez: o turbiedad, es la falta de transparencia de un líquido debida a la presencia de partículas en suspensión. Cuantos más sólidos en suspensión haya más sucia parecerá esta y más alta será la turbidez.