UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

DECOLORACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE ORANGE II MEDIANTE EL USO DE CENIZA VOLANTE

Javier Guillermo Cristancho Segura

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá D.C, Colombia

Mayo – 2016

DECOLORACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE ORANGE II MEDIANTE USO DE CENIZA VOLANTE

Javier Guillermo Cristancho Segura

Trabajo de maestría presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Ambiental

Director:

Ph.D José Herney Ramírez Franco

Grupo de Investigación

Grupo de Materiales, Catálisis y Medio Ambiente

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá D.C, Colombia

Mayo – 2016

CONTENIDO

CONTENIDO III
RESUMEN VII
INTRODUCCION 9
OBJETIVOS 11
1. FUNDAMENTOS TEORICOS 12
1.1 GENERALIDADES DE LA INDUSTRIA TEXTIL 12
1.1.1 Industria textil en Colombia 13
1.1.2 Aguas residuales textiles 15
1.1.3 Colorante *Orange II* 16
1.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA 17
1.2.1 Procesos NO fotoquímicos 19
1.2.1.1 Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) 19
1.2.1.2 Ozonización con peróxido de hidrogeno (O_3/H_2O_2) 20
1.2.1.3 Proceso Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2) 21
1.2.1.4 Oxidación Electroquímica 24
1.2.1.5 Radiólisis γ y procesos con haces de electrones 24
1.2.1.6 Plasma NO térmico 25
1.2.1.7 Descarga electrohidráulica-Ultrasonido 25
1.2.1.8 Oxidación en agua supercrítica 26
1.2.2 Procesos Fotoquímicos 27
1.2.2.1 Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) 27
1.2.2.2 UV/Peróxido de Hidrogeno (UV/H_2O_2) 28
1.2.2.3 UV/Ozono (UV/O_3) 29
1.2.2.4 Foto-Fenton 29
1.2.2.5 UV/Peryodato 33
1.2.2.6 Fotocatálisis Heterogénea 33
1.2.3 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico 35
1.2.3.1 Catalizador 35
1.2.3.2 Intensidad de Radiación 36
1.2.3.3 pH 36

1.2.3.4 Temperatura 37
1.3 CENIZA VOLANTE 37
2. MATERIALES y METODOLOGIA 39
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA CENIZA 39
2.1.1 Morfología 40
2.1.2 Difracción de rayos X (XRD) 40
2.1.3 Fluorescencia de rayos X (XRF) 40
2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 40
2.2.1 Ensayos Preliminares 40
2.2.1.1 Curva de calibración 41
2.2.1.2 Pruebas de Decoloración 42
2.2.2 Diseño de Experimentos 44
3. RESULTADOS Y ANALISIS 46
3.1 CARACTERIZACION DE LA CENIZA 47
3.1.1 Morfología 47
3.1.2 Análisis por difracción de rayos X (XRD) 47
3.1.3 Análisis por fluorescencia X (XRF) 49
3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE DECOLORACIÓN 50
3.2.1 Decoloración por dióxido de titanio 50
3.2.2 Decoloración diseño de experimentos 53
3.2.2.1 Decoloración Solución *Orange II* [0,1 mM] 53
3.2.2.2 Decoloración Solución *Orange II* [0,05 mM] 54
3.2.2.3 Decoloración Solución *Orange II* [0,03 mM] 56
3.2.2.4 Modelo Cinético - Ecuación de Fermi´s 57
3.2.2.5 Superficies de respuesta 62
3.2.3 Recuperación de Ceniza 65
3.2.4 Decoloración agua residual industrial real 67
4. CONCLUSIONES 70
5. RECOMENDACIONES 71
6. REFERENCIAS 72
7. ANEXOS 78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura Molecular Orange II 17
Figura 2. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación 34
Figura 3. Diagrama de la banda de energía de una partícula de TiO_2..... 35
Figura 4. Esquema de la caracterización de la ceniza volante. 39
Figura 5. Equipo Experimental-Cámara de Foto-oxidación. 41
Figura 6. Curva de Calibración solución Orange II. 42
Figura 7. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM]-Ensayos preliminares. 43
Figura 8. Diseño de Box-Behnken de tres variables. 45
Figura 9. Diámetro de partícula ceniza Termotasajero. 47
Figura 10. Patrón de difracción de rayos X (XRD) Ceniza Termotasajero..... 48
Figura 11. Porcentaje en peso de las fases mineralógicas de la ceniza Termotasajero. .. 49
Figura 12. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM] -Efecto TiO_2..... 51
Figura 13. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM] -Efecto TiO_2 (2)..... 52
Figura 14. Decoloración de Solución Orange II [0,1 mM] Diseño de experimentos..... 53
Figura 15. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM] Diseño de experimentos..... 54
Figura 16. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM] Diseño de experimentos..... 55
Figura 17. Decoloración de Solución Orange II [0,03 mM] Diseño de experimentos..... 57
Figura 18. Decoloración de Solución Orange II [0,1 mM] Modelo Cinetico..... 59
Figura 19. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM] Modelo Cinetico..... 60
Figura 20. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM] Modelo Cinetico..... 61
Figura 21. Decoloración de Solución Orange II [0,03 mM] Modelo Cinetico..... 62
Figura 22. Superficie de respuesta Solución Orange II [0,1 mM]. 63
Figura 23. Superficie de respuesta Solución Orange II [0,05 mM]. 63
Figura 24. Superficie de respuesta Solución Orange II [0,03 mM]. 64
Figura 25. Reutilización de ceniza en la decoloración de la sln Orange II [0,05 mM] 67
Figura 26. Decoloración de agua residual proveniente de laboratorio clínico..... 69

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Participación del número de empresas e ingresos según el tamaño. 14
Tabla 2. Parámetros de referencia en vertimientos para la industria textil-tintorería. 15
Tabla 3. Tecnologías avanzadas de oxidación. 18
Tabla 4. Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes. 18
Tabla 5. Condiciones para ensayos preliminares. 43
Tabla 6. Rangos de trabajo para las variables de operación. 45
Tabla 7. Ensayos propuestos por MiniTab. 46
Tabla 8. Caracterización por fluorescencia X. 49
Tabla 9. Velocidad de decoloración y Coeficiente R^2 - Ecuación de Fermi´s..... 58
Tabla 10. Condiciones de proceso para la decoloración de diferentes slns de Orange II. 64
Tabla 11. Recuperación y Reutilización de ceniza. 66
Tabla 12. Caracterización agua residual proveniente de un laboratorio clínico. 68

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. RESOLUCIÓN 3957 DE 2009..... 78
ANEXO B. RESOLUCIÓN 1074 DE 1997..... 84
ANEXO C. CURVA DE CALIBRACION ABSORBANCIA *ORANGE II*..... 88
ANEXO D. PROCEDIMIENTO PRUEBAS DE DECOLORACIÓN 90
ANEXO E. MORFOLOGIA CENIZA TERMOTASAJERO 91
ANEXO F. DIFRACCION DE RAYOS X (XRD) CENIZA TERMOTASAJERO 93
ANEXO G. FLUORESCENCIA DE RAYOS X CENIZA TERMOTASAJERO 99
ANEXO H. LINEALIZACION Y SUPERFICIES DE RESPUESTA..... 100

RESUMEN

En Colombia existen diversas industrias como la textil, grafica, alimentos entre otras, las cuales generan vertimientos que en algunas ocasiones son tratados de manera inadecuada y en otras son vertidos directamente a las redes de alcantarillado y/o cuerpos de agua cercanos a las industrias, ocasionando un impacto ambiental negativo en los ecosistemas.

Las industrias que realizan tratamiento a este tipo de vertimientos por lo general implementan procesos físicos, químicos y/o biológicos que si bien pueden llegar a ser muy eficientes para algunos contaminantes, no logran depurar los colorantes por su alta estabilidad y resistencia. Ante esta limitante, los procesos de oxidación avanzada (POAs) se convierten en una alternativa para tratar este tipo de contaminantes y complementar el tratamiento integral de los vertimientos. Dentro de los POAs se encuentran los procesos fotocatalíticos los cuales generan especies que oxidan la materia orgánica y originan la degradación de los contaminantes altamente refractarios, es por ello que se consideró evaluar un proceso fotocatalítico usando como catalizador ceniza volante, proveniente de la industria energética, la cual es considerada un subproducto sin valor, como una posible alternativa para tratar este tipo de vertimientos y así contribuir con el cumplimiento de la normatividad vigente en el país en materia de vertimientos y mitigar el impacto ambiental.

Para el presente trabajo se seleccionó como molécula modelo el pigmento *Orange II* que posee propiedades fisicoquímicas características de algunos colorantes usados en estas industrias para realizar los ensayos experimentales de decoloración.

Inicialmente se realizó una identificación y caracterización de la ceniza volante usando técnicas de fluorescencia de rayos x (XRF), difracción de rayos x (XRD) y morfología, posteriormente se configuró un diseño de experimentos usando el software MiniTab con el cual se generaron unos experimentos para decolorar el pigmento *Orange II* bajo diferentes condiciones de proceso, el seguimiento de la decoloración se realizó midiendo la absorbancia.

Finalmente con las mejores condiciones de la decoloración encontradas se realizó fotodecoloración a una muestra de agua residual industrial real.

Palabras clave: Ceniza Volante, *Orange II*, fotocatálisis, agua residual.

ABSTRACT

In Colombia, several industry segments such as the textile, graphic, and the food industry, among others, generate wastewater discharges that are not always subject to treatment processes or that are treated inappropriately, or that are directly discharged to sewer networks and/or water bodies located near these companies, causing a negative environmental impact on ecosystems.

The companies that perform treatments on wastewater usually implement either physical, chemical and/or biological treatment processes. Oftentimes, these processes can be very efficient at removing some pollutants. However, they fail to efficiently treat dyes as a consequence of their high chemical stability and chemical strength. Given this limitation, the Advanced Oxidation Processes (AOPs) become an alternative to treating these pollutants and to enhancing the overall efficiency of the treating process. Among the AOPs, the photocatalytic processes generate chemicals that oxidize organic matter and cause the deterioration of highly refractory pollutants. In this work, the evaluation of a photocatalytic process is studied using fly ash as catalytic element. Fly ash is a low-cost byproduct from the energy sector and its appropriateness as an alternative for treating wastewaters is studied in an attempt to contribute to the compliance with the current regulations in Colombia in terms of wastewater discharges and to mitigate the environmental impact of industrial activities.

In the present work, the Orange II pigment was selected as a model molecule due to the fact that it possesses many of the characteristic physicochemical properties of the dyes typically used in these industries for experimental tests on photodegradation.

Fly ash was initially identified and characterized using X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD) and morphology analysis. A set design of experiments using Minitab software was subsequently performed in order to photodegrade the Orange II dye under different processing conditions. Absorbance was measured to test the degree of degradation of this pigment.

Finally, the best degradation conditions were selected and the photodegradation process was tested on a sample of real industrial wastewater.

Keywords: Fly Ash, Orange II, photocatalysis, wastewater.

INTRODUCCION

Diversas industrias en el país, dentro de sus procesos productivos, generan vertimientos con parámetros que sobrepasan los valores permitidos por la normatividad vigente. Para el caso particular de la industria gráfica, en sus procesos de impresión sobre diversas superficies genera un vertimiento que puede alcanzar una demanda química de oxigeno (DQO) > 10.000 mg/L [1]. Dicho efluente en pocas ocasiones es tratado de manera adecuada y es vertido a las redes de alcantarillado o cuerpos de agua cercanos a las industrias lo que genera un impacto negativo en los ecosistemas aguas abajo.

Los componentes principales de estos vertimientos por lo general son colorantes azo, los cuales se caracterizan por tener un enlace doble –N=N– (grupo azo), unido a átomos de carbono con hibridación sp^2 y a dos anillos aromáticos. Un representante de estos colorantes es el *Orange II*. Los compuestos azo son difíciles de biodegradar debido a su alta estabilidad a la luz y al ataque microbiano por lo que persisten en el ambiente [2], [3]. Estos compuestos sintéticos no son degradados por la mayoría de las bacterias aerobias, así mismo, debido a su carácter recalcitrante en el ambiente aerobio, los colorantes azo eventualmente acaban en sedimentos anaerobios, acuíferos poco profundos, y aguas subterráneas o en el tracto gastrointestinal de animales superiores [4].

Sin embargo, existen diversos tipos de tratamiento (fisicoquímicos y biológicos) para este tipo de vertimientos industriales, la aplicación y la efectividad de cada tratamiento dependerá de las propiedades fisicoquímicas del vertimiento.

Dentro de los procesos fisicoquímicos se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POA), los cuales se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue establecido inicialmente por W.H. Glaze y colaboradores [5], quienes definieron los POAs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (•OH). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica [6].

La eficiencia de estas técnicas se basa en la participación de radicales hidroxilo (•OH), los cuales poseen las propiedades adecuadas para atacar la mayoría de los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 – 10^{12} veces más rápido que los oxidantes alternativos [7].

El proceso Foto-Fenton es quizás uno de los POAs más investigados recientemente, consiste en hacer reaccionar iones de hierro (catalizador) con peróxido (generalmente H_2O_2) y formar especies activas de oxigeno las cuales degradan compuestos orgánicos e inorgánicos mediante luz UV. Existen dos tipos de proceso el heterogéneo y el homogéneo. El proceso heterogéneo tiene la ventaja que requiere menor cantidad de iones Fe y permite

recuperar el catalizador, esto conlleva a que se reduzcan los costos del proceso y por otra parte, ha demostrado ser efectivo en la degradación de diversos contaminantes [8], como tintas y colorantes [9].

Otro proceso interesante es la fotocatálisis heterogénea que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es una semiconductor de banda ancha) que puede ser Dióxido de Titanio-TiO_2 y un agente oxidante para formar radicales hidroxilo y degradar compuestos orgánicos [10]. El TiO_2 es un compuesto químico muy utilizado en este tipo de procesos por su fácil disponibilidad, bajo costo y alta eficiencia dentro de la fotocatálisis [11].

Los soportes catalíticos que se han utilizado para degradar colorantes han sido arcillas [9], carbón [9], [12], zeolitas [13], sílica y alúmina [14]. Recientemente se han obtenido zeolitas a partir de residuos minerales como las cenizas volantes con buenos resultados en la degradación de compuestos orgánicos por su porosidad y alta área superficial.

Por lo anterior, resulta interesante evaluar el poder de decoloración que tiene la ceniza volante en su estado natural. La ceniza usada en este trabajo proviene de la termoeléctrica Termotasajero (Cúcuta-Colombia), esta industria realiza combustión de carbón dentro de sus procesos y como subproducto genera la ceniza volante. Actualmente la ceniza es considerada un residuo por lo cual se dispone a escombreras y se constituye en una fuente de contaminación.

En este sentido, el trabajo a desarrollar tiene como fin la oxidación fotocatalítica del colorante *Orange II* usando ceniza volante proveniente de la termoeléctrica Termotasajero S.A. La metodología comprende la caracterización fisicoquímica de la ceniza, seguido de pruebas fotocatalíticas en donde se evaluará la acción de la ceniza como catalizador y las principales variables que intervienen en el proceso Foto-Fenton. Los resultados del trabajo permitirían corroborar la efectividad de la ceniza en la decoloración del pigmento estudiado con el proceso Foto-Fenton y fotocatalítico.

En el primer capítulo de este documento se describe una breve reseña histórica de la industria textil, las características del colorante *Orange II* y se presentan los fundamentos teóricos involucrados en la decoloración realizada al colorante. En el segundo capítulo se expone la metodología llevada a cabo, tanto para la caracterización de la ceniza, como para la fase de reacción fotocatalítica. Por su parte, en el tercer capítulo se muestran los resultados obtenidos. Finalmente en el cuarto y quinto capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones respectivamente que surgen a partir del presente trabajo de grado.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar las principales variables de operación que intervienen en la decoloración del pigmento *Orange II* para su posterior aplicación en el tratamiento de agua residual industrial.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Decolorar, por medio de un proceso fotocatalítico, el colorante *Orange II* mediante el uso de ceniza volante como catalizador.

2. Caracterizar físico-químicamente la ceniza volante usada en la decoloración.

3. Determinar las mejores condiciones de operación en la decoloración del pigmento.

4. Aplicar las mejores condiciones de la decoloración del pigmento a una muestra de agua residual industrial real.

1. FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1 GENERALIDADES DE LA INDUSTRIA TEXTIL

Es necesario identificar que la industria textil abarca diversos procesos con los cuales no solamente se fabrican telas, sino que también se producen hilazas e hilos sintéticos, filamentos, así como, materiales tejidos, hilados, fieltrados, acolchados, trenzados, adheridos, anudados o bordados que se fabrican a partir de los mismos. El término genérico Textil (derivado del latín texere, 'Tejer') también se usa para referirse a telas no tejidas producidas mediante la unión mecánica o química de fibras [15].

Una de las primeras actividades artesanales realizadas por el ser humano es el tejido, sus primeros inicios se remontan al periodo neolítico, como se puede evidenciar en los fragmentos de algunas fibras de lino encontrados en los restos de poblados de Suiza [15].

Existen numerosas fibras textiles como la lana, el lino y el algodón, esta última es la fibra natural más común, popular e importante de la actualidad puesto que por su bajo costo y gran utilidad, alcanzo un alto nivel comercial. También se conocen otras fibras de la industria textil que aun no siendo naturales y por el contrario desarrolladas por científicos, alcanzan una belleza y un precio que puede ser comprada con las fibras producidas por el gusano de seda [16].

La industria textil primaria se encuentra constituida por diversos subsectores, que aunque están interrelacionados producen diferentes productos. Estos a su vez son clasificados por producto terminado, presentando la siguiente clasificación en ocho categorías principales [17]:

- Fibras artificiales
- Fibras de algodón y lana
- Tejidos planos de algodón, lana o fibras sintéticas
- Tejidos y productos de punto
- Fieltros y tejidos industriales
- Revestimientos para pisos
- Productos para el hogar (p.e. frazadas y toallas)
- Cuerdas, sogas y bramantes

Desde la industria textil se reconocen cuatro etapas principales del proceso y de la fabricación como:

- Producción de la hebra
- Hilado, tejido y punzonado
- Acabado de los tejidos
- Fabricación de productos textiles

En la elaboración de la hebra se realiza la preparación de las fibras naturales como sintéticas, sin embargo la lana cruda lavada y la fibra de algodón se importan para que se realice el proceso y mezclado de manera independiente. Los procesos que se realizan en los tejidos son tejido plano, tejido de punto o punzonado de la fibra. La mayoría de las hebras son enviadas a las plantas de hilado que realizan una producción de tejidos, desde los cuales se realizan los textiles tal y como los conocemos. También las hebras pueden ser punzonadas para textiles en la elaboración de alfombras; en seguida, en el acabado, se busca que los telares y las tejedoras realicen el teñido o en su defecto se trasladan los textiles a una máquina de teñido, para que en la etapa final que es la fabricación se manufacturen los productos de las telas terminadas [17].

La mayor parte del agua residual generada en la industria textil se produce en la etapa de teñido y algunas pequeñas cantidades durante las operaciones de descrude o de tratamiento de la hebra. El agua residual de estos procesos varía en cuanto a cantidad y a su composición, por lo general, los principales compuestos de estos efluentes suelen ser impurezas naturales que se encuentran en las fibras naturales y productos químicos utilizados para el procesamiento de las fibras, hebras o telas [17].

El procesamiento textil que se realizan en las plantas utilizan gran variedad de tintes y otras sustancias químicas, como algunos ácidos, bases, sales, agentes humedecedores, colorantes y otros acabados auxiliares. La mayoría de estas sustancias químicas no permanecen en el producto final, si no que por el contrario son relegados después de cumplir con el objetivo del uso para el que fueron utilizados. Al caracterizar los efluentes de estos procesos se pueden encontrar varios o todos los componentes. Dado que muchos procesos textiles se manejan en forma discontinua por batches, las concentraciones de los contaminantes en las aguas residuales pueden variar significativamente. Algunos procesos se manejan bajo condiciones altamente ácidas y otros en condiciones altamente alcalinas. Por lo tanto, el pH del agua residual puede variar en el tiempo [17].

1.1.1 Industria textil en Colombia

La contribución de la industria textil ha aportado al desarrollo del país, una importante y diversa actividad manofacturera y de servicios, lo cual ha generado una contribución al crecimiento económico, aumento de las exportaciones y empleo por los últimos 80 años.

La industria textil hace parte de una de las cadenas productivas más complejas y productivas con: la producción agrícola comercial de fibras naturales, fibras sintéticas, industria textil, confección y comercialización [18].

Las empresas con mayor trayectoria en el país son: Coltejer-Compañía Colombiana de Tejidos S.A, fundada en 1907 y Fabricato-Fabrica de Hilados y Tejidos el Hato, fundada en 1920. Ambas compañías tuvieron como epicentro la ciudad de Medellín. Sin embargo con el pasar del tiempo y como era de esperarse se constituyeron otras empresas en ciudades como Bogotá, Ibagué, Pereira, Cali, entre otras.

Para el año 2014, la industria manufacturera representó el 12,3% del Producto interno Bruto-PIB Nacional. Y el sector textil-confecciones tuvo una participación del 9,2% en el PIB de la industria manufacturera [19]. También hay que identificar que para ese mismo año se registraron 816 empresas ante la superintendencia de sociedades, de la cuales el 48,6% están ubicadas en Bogotá y se dedican especialmente a la fabricación de fibras artificiales y sintéticas, en segundo lugar se dedican a hilados de lana, tapices, tapetes de lana y confecciones; en Antioquia se encuentran el 28,8% de las empresas dedicadas especialmente a la producción de tejidos planos de algodón y sus mezclas, ropa de algodón en tejido de punto y tejidos de punto de fibra artificial y sintética, y confecciones [20].

En el país el 43% de las empresas de este sector corresponden a empresas medianas, el 36% a pequeñas, el 20% a grandes y el 1% a microempresas. En la *tabla 1* se observa la participación de estas empresas según su tamaño, destacándose que la mayor participación en ingresos operacionales para el año 2014 fue del 79% por las grandes empresas [19].

Tabla 1. Participación del número de empresas e ingresos según el tamaño.

Tamaño	No. de Empresas	Ingresos Operacionales (Millones $)	Participación
Grande	167	13.835.637	79,16%
Mediana	350	3.002.649	17,18%
Pequeña	292	640.221	3,66%
Micro	7	212	0,00%
Total General	**816**	**17.478.718**	**100,00%**

Fuente: Supersociedades - Cálculos grupo de estudios económicos y financieros

De esta manera, para Bogotá que agrupa la mayor cantidad de empresas, se debe cumplir con la normatividad ambiental vigente referente a los vertimientos que generan estas empresas, que para el caso, es la resolución 3957 de 2009 (Anexo A) y en la cual los valores máximos permitidos para los parámetros DQO, DBO_5, solidos suspendidos son más exigentes que en la anterior resolución 1074 de 1997 (Anexo B). Cabe resaltar que en la resolución vigente se incluyeron parámetros como color que anteriormente no se tenía en cuenta, razón por la cual este tipo de trabajos investigativos cobran relevancia y pueden

aportar al desarrollo de tratamientos complementarios para depurar estos vertimientos generados en este sector industrial.

En la *tabla 2* se muestran los principales parámetros a tener en cuenta y las unidades en las que se logra realizar un comparativo entre ambas resoluciones, identificando una disminución en los valores DQO y DBO_5, por lo cual indica que si se puede considerar un mayor control.

Tabla 2. Parámetros de referencia en vertimientos para la industria textil-tintorería.

Parámetro	Unidades	Rsln 1074	Rsln 3957
Aceites y grasas	mg/L	100	100
Cadmio, Cd	mg/L	0,003	0,02
Cobre, Cu	mg/L	0,25	0,25
Color	unidades Pt-Co 1/20	NA	50
Cromo Total, Cr	mg/L	1,0	1,0
DBO_5	mg/L	1000	800
DQO	mg/L	2000	1500
Fenoles	mg/L	0,2	0,2
pH	Unidades	5-9	5-9
Plomo, Pb	mg/L	0,1	0,1
SAAM, tensoactivos	mg/L	20	10
Solidos sedimentables	mg/L	2,0	2,0
SST	mg/L	800	600
Sulfuros totales	mg/L	NA	5
Temperatura	(°C)	<30	<30

Fuente: Secretaria distrital de Medio Ambiente

1.1.2 Aguas residuales textiles

Se evidencia que durante los últimos años la industria textil ha contribuido al desarrollo de múltiples problemas medioambientales, esto debido a la utilización de grandes cantidades de agua dentro de sus procesos. Lo cual genera que el impacto ambiental en los diferentes los vertimientos sea diverso y con una gran variedad de materias primas, reactivos y métodos de producción. Algunas de las características más relevantes de los vertimientos son el alto contenido de DQO, las elevadas temperaturas, el alto contenido de color, el pH inestable, sólidos en suspensión y compuestos orgánicos clorados [21]. También se identifica que los procesos biológicos, principalmente aerobios, son los más utilizados para realizar el tratamiento de los efluentes de la industria textil, y se combinan con etapas como el tamizado, la coagulación, la sedimentación o cualquier otro tratamiento fisicoquímico

avanzado, como ultrafiltración o adsorción sobre carbón activado. Esto logra reconocer la eficiencia del tratamiento biológico para la disminución de la DQO, pero esta depende de la relación DBO_5/DQO, donde el valor promedio de esta relación en la industria textil es de 0,35, evidenciando la dificultad de la eliminación total de la DQO, por lo cual es conveniente llevar este valor a 0,6 o más para lograr una biodegradabilidad que sea aceptable en el efluente [21].

Por lo anterior, la aplicación de los procesos de oxidación avanzada, son una alternativa importante para complementar el tratamiento biológico que se realiza en muchas de las plantas depuradoras de estos vertimientos.

1.1.3 Colorante *Orange II*

Los colorantes azoicos son una clase de colorantes sintéticos que constituyen el 60-70% de todos los colorantes textiles [22]. Los colorantes azo se caracterizan por tener un enlace doble –N=N– (grupo azo), unido a átomos de carbono con hibridación sp^2 y a dos anillos aromáticos. Los compuestos azo son difíciles de biodegradar debido a su alta estabilidad a la luz y al ataque microbiano por lo que persisten en el ambiente [2], [3]. Estos compuestos sintéticos no son degradados por la mayoría de las bacterias aerobias, así mismo, debido a su carácter recalcitrante en el ambiente aerobio, los colorantes azo eventualmente acaban en sedimentos anaerobios, acuíferos poco profundos, y aguas subterráneas o en el tracto gastrointestinal de animales superiores [4].

Un representante de estos colorantes es el *Orange II*, en la figura 1 se presenta su estructura molecular. Este pigmento también es conocido como Acid Orange 7, su fórmula empírica es $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ y su peso molecular es 350,32 g/mol. El *Orange II* es soluble en agua y su rango de longitud de onda es 480-486 nm para una concentración de 0,01 g/L, H_2O [23].

Por otra parte, este colorante se ha utilizado en múltiples trabajos de investigación para evaluar el potencial de diversos catalizadores y condiciones en los procesos de oxidación avanzada [9], [22], [24], [25], [26], [27] razón por lo cual se escogió para este trabajo.

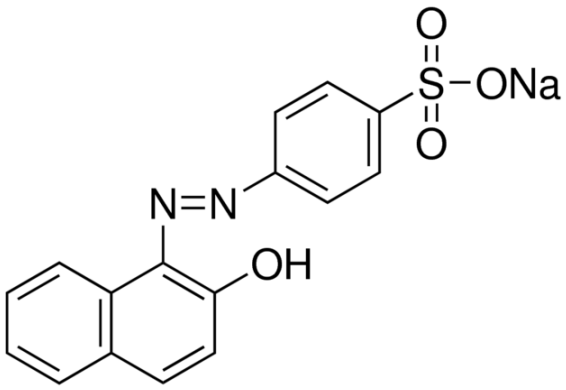


Figura 1. Estructura Molecular Orange II [23].

1.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Durante la ultima decada y media, en el mundo, se han desarrollado diversas tecnologias para tratar las aguas residuales de diversos origenes dado que las regulaciones son cada vez mas estrictas y por un compromiso con el medio ambiente.

Los paises industrializados han recurrido a estas tecnologias llamadas Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), sin embargo en paises de economias emergentes como los paises latinoamericanos, han sido poco difundidas y aplicadas [28].

Los POAs son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue establecido inicialmente por W.H. Glaze y colaboradores [5], quienes definieron los POAs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (•OH). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica [6].

Los procesos de oxidacion avanzada pueden clasificarse en dos grupos. El primero agrupa los procesos NO fotoquimicos que por la transformación química de las especies o por la inducción de energía superan la energía de activación y así generan los radicales hidroxilo, el segundo grupo son los procesos fotoquímicos, los cuales utilizan luz (UV o luz visible) para inducir la producción de los radicales hidroxilo en los sistemas reactivos [29].

La tabla 3 presenta los diversos procesos de oxidación avanzada de acuerdo a la clasificación de los dos grupos.

Tabla 3. Tecnologías avanzadas de oxidación.

Procesos NO Fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotolisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Ozonización con peróxido de hidrogeno (O_3/H_2O_2)	UV/peróxido de Hidrogeno
Procesos Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2) y relacionados	UV/O_3
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y relacionados
Radiolisis γ y tratamiento con haces de electrones	UV/Peryodato
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido	
Oxidación en agua sub/y supercrítica	

Fuente: Litter M, (2005) Introduction to Photochemical Advanced Oxidation [30].

En la tabla 4 se observa el potencial de oxidación que tiene el radical hidroxilo (•OH) junto con otras especies.

Tabla 4. Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes.

Especie	E_0 (V, 25°C)*
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxigeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrogeno	1,78
Radical per-hidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Acido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54
* Potenciales normales referidos al electrodo de hidrógeno	

Fuente: Domenech X, et al, (2001) Procesos avanzados de Oxidación [31].

Dentro de las ventajas que ofrecen los procesos de oxidación avanzada tenemos [31]:

- Ocurre una transformación química del contaminante.
- Por lo general se logra alcanzar la mineralización completa del contaminante comparado con los procesos convencionales que usan oxidantes fuertes y no logran oxidar completamente la materia orgánica.
- En la mayoría de POAs no se forman subproductos y si se llegan a forman presentan concentraciones muy bajas.
- No se generan lodos que requieren un tratamiento posterior.
- Se pueden degradar contaminantes refractarios que son resistentes a otros procesos de tratamiento como el biológico.
- Se pueden utilizar para disminuir la concentración de compuestos formados en procesos como la desinfección con cloro y mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.

  Cuando existen contaminantes refractarios se pueden transformar en productos que se pueden terminar de degradar con tratamientos convencionales como el proceso biológico.

1.2.1 Procesos NO fotoquímicos

Estos procesos de oxidación avanzada generan especies transitorias como el radical hidroxilo mediante la transformación de especies químicas o a través de distintas formas de energía excluyendo la radiación lumínica [31].

1.2.1.1 Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)

El Ozono O_3 tiene dos maneras de reaccionar, la primera de forma lenta, selectiva con algunas especies orgánicas (Ecuación 1) y la segunda de forma rápida y no selectiva (Ecuación 2) evidenciándose una reacción radicalaria, la cual es favorecida en medio alcalino. El resultado final son especies con gran potencial oxidante [31].

$$O_3 + S \rightarrow S_{ox} + HO^{\bullet} \qquad \text{Ecuación 1}$$

$$2O_3 + H_2O \rightarrow 2HO^{\bullet} + 2O_2 + HO_2{}^{\bullet} \qquad \text{Ecuación 2}$$

En consecuencia la primera reacción es importante en medios ácidos y para solutos que reaccionan eficazmente con el ozono; un ejemplo de ello son los compuestos orgánicos no saturados, con grupos cromofóricos o con grupos aminos. La segunda reacción se puede iniciar de distintas maneras, con especies tales como HO^-, HO_2^-, $HCOO^-$, Fe^{2+} o sustancias húmicas. Por tal motivo, podemos decir que, la ozonización es sensible pero más eficiente en medios alcalinos [31]. Por lo tanto la utilización de ozono en los tratamientos de agua contribuye al mejoramiento de algunas características como: el gusto, color, características de filtración y biodegradabilidad en aguas para consumo humano. Al tener el ozono la particularidad que solo se trasforma en O_2 y H_2O, el método no produce altos niveles de toxicidad como otros tratamientos convencionales, que utilizan Cl_2 o ácido crómico. Además no produce trihalometanos (THM) u otros compuestos clorados, los cuales son las principales dificultades que se presentan al llevar a cabo otros tratamientos como la cloración con el óxido de cloro. El O_3 puede producirse fácilmente en el mismo lugar por descarga eléctrica en corriente de aire, lo cual no genera olores ni gustos residuales [32].

Sin embargo cuando se utiliza el ozono como oxidante, se pueden llegar a presentar ciertas desventajas, con respecto al uso de oxidantes comunes como el H_2O_2 por ejemplo debido a que el O_3 involucra procesos de transferencia de la molécula gaseosa a la fase acuosa, presenta limitaciones de transferencia de masa, por ello, se requiere agitación por medio de difusores de aire, mezcladores en línea, venturis y torres de contacto, lo cual se ve directamente afectado en los costos de inversión. Además de anterior, se hace necesaria, una relación molar bastante alta de ozono a contaminate (mayor que 5:1), lo que genera, el aumento de costos para la destrucción o modificación de un compuesto [33]. En algunos casos el método no logra la mineralización completa, y no permite trabajar a temperaturas altas, puesto que la producción de burbujas del gas logra volatilizar compuestos iniciales o intermedios y el tratamiento no tiene propiedades de desinfección residuales. Las aguas tratadas no deben contener ozono residual, por lo cual deben utilizarse desgasificadores como etapa final, incrementado el costo del tratamiento [31].

1.2.1.2 Ozonización con peróxido de hidrogeno (O_3/H_2O_2)

Cuando se oxida el ozono se producen compuestos refractarios “que son difíciles de oxidar”, sin embargo esto se puede mejorar adicionando una fuente de oxigeno secundaria más reactiva, como el peróxido de hidrogeno, un ácido débil, un oxidante fuerte o un compuesto inestable; el H_2O_2 puede iniciar la descomposición de O_3 por transferencia de electrones. Estas diversas reacciones se llevan a cabo, involucrando varios iones y moléculas intermedias, hasta lograr finalmente el radical •OH. La reacción se resume a continuación [34]:

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2OH^{\bullet} + 3O_2$$ Ecuación 3

Debido a que el sistema O_3/H_2O_2, no cuenta con irradiación de luz UV para activación de las moléculas, su ventaja es que trabaja satisfactoriamente en aguas turbias y en situaciones donde el tratamiento y la calidad del agua cambia a medida que pasa el tiempo, puede mantener la calidad del agua del efluente al nivel deseado. Esta avanzada tecnología de oxidación, presenta una gran eficacia para tratar una gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles como el benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos y fenol encontrados en aguas subterraneas. Sin embargo se han identificado en los últimos años nuevos y diversos compuestos orgánicos volátiles (VOCs), las cuales perjudican la calidad de las aguas subterráneas. Algunos de los más contaminantes se encuentran el MTBE, TBA y 1,4-dioxano. No obstante cabe resaltar que algunas de las nuevas tecnologías de tratamiento de agua que son convencionales no remueven estos contaminantes [34].

1.2.1.3 Proceso Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2)

En este proceso, el oxígeno se obtiene del peróxido de hidrogeno, que en presencia de hierro, forman un sistema potencialmente reactivo en la oxidación de la materia organica, de este modo logran actuar sobre moléculas altamente refractarias como bifenilos poli-clorados (PCB's,); sin embargo este proceso puede generar un problema ambiental por el uso de sales férricas-ferrosas que llegan a contaminar las aguas por la presencia de hierro. En teoría la relación de peróxido a contaminante debe oscilar entre 2 y 10 molar, sin embargo en muchos casos esta relación llega ascender a 1000 [31].

Las siguientes ecuaciones muestran la química general del reactivo Fenton y de donde se discuten los parámetros que afectan su actividad [35].

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^{-} + \bullet OH$$ Ecuación 4

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+2} + \bullet OOH + H^{+}$$ Ecuación 5

También se identifica que la velocidad de reacción del reactivo Fenton, presenta algunas limitaciones por la tasa de generación de •OH, es decir, la concentración de catalizador férrico y el agua residual a tratar. Sin embargo el reactivo Fenton es eficaz en etapas de pretratamiento, debido a la pérdida de selectividad cuando el nivel del contaminante se ve con menor nivel, caso en el cual sucede [35]:

$$\bullet OH + H_2O_2 \rightarrow \bullet O_2H + H_2O$$ Ecuación 6

$$\bullet OH + Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2} + OH^{-}$$ Ecuación 7

El proceso se puede inhibir por la formación de quelatos como los fosfatos, EDTA, formaldehídos, ácidos cítrico y oxálico. Se recomienda realizar ensayos de tratabilidad en el laboratorio, antes de hacer mayores intervenciones en las aguas por la sensibilidad del reactivo Fenton en las aguas residuales [35].

- *Efecto de la concentración de hierro*

En el resultado de la ausencia del hierro, no se evidencia mayor formación del radical hidroxilo. Sin embargo cuando el peróxido de hidrogeno, es agregado a un agua residual no ocurre reducción de materia orgánica, en cambio cuando la concentración de hierro se incrementa, la remoción presenta una aceleración hasta el punto donde las adiciones posteriores de hierro no son eficientes. Así que la característica de mantener una óptima dosis de hierro, es importante para el reactivo Fenton, aunque el intervalo de las dosis puede variar entre diferentes tipos de aguas residuales [34].

- *Efecto de la concentración de Peróxido de Hidrogeno*

El uso del peróxido de hidrógeno genera una buena fuente de radicales hidroxilo, los cuales logran destruir una amplia variedad de compuestos orgánicos sin que se genere la formación de subproductos tóxicos. Adicionalmente, éste reacciona satisfactoriamente en un amplio rango de concentraciones del contaminante. Lo importante de este método son bajos costos de capital, que hacen de este método práctico y eficaz removedor de contaminantes. Existe una relación molar satisfactoria entre la concentración de peróxido de hidrogeno y contaminante [H_2O_2 / contaminante], por lo cual, la concentración de radicales hidroxilos fotogenerados son capaces para oxidar la materia orgánica vigente en el medio de reacción. De la misma manera, un exceso de radicales de hidroxilo pueden llevar a una reducción en la fotoactividad, generando su descomposición en el agua y en el oxígeno molecular. Sin embargo hay que tener en cuenta que la relación molar óptima reportada en la literatura es de 10-100 [36].

- *Efecto de la temperatura*

Es importante tener en cuenta que con el aumento de la temperatura también aumenta la velocidad de reacción, este efecto se refleja a temperaturas menores a 20 °C. Sin embargo, cuando las temperaturas se incrementan alcanzando de 40-50 °C, la eficiencia del H_2O_2 disminuye debido a la descomposición acelerada de H_2O_2 en oxígeno y en agua. La mayoría de las aplicaciones comerciales del reactivo Fenton ocurren a temperaturas entre 20-40 °C [34]. Por otra parte las aplicaciones del reactivo Fenton, para el pretratamiento de residuos de altas cargas, se realizan por medio de la adición controlada o secuencial de H_2O_2, para moderar y controlar el incremento de la temperatura. Hay que tener en cuenta que el control de la temperatura es importante, no sólo por el factor económico, también por razones de seguridad [34].

- *Efecto del pH*

Los valores óptimos de pH son de 3 a 6. Hay que tener en cuenta que el valor del pH inicial puede ser mayor de 5, aunque se pueden precipitar hidróxidos férricos, lo cual ocurre bajo condiciones alcalinas. Sin embargo, aprovechando que la reacción forma productos intermedios ácidos, el pH decrece a medida que la reacción incrementa. También la precipitación de hidróxido férrico remueve el hierro del sistema, por lo cual se genera una modificación inicialmente con las cantidades dosificadas y disminuyendo la efectividad del sistema [37]. En consecuencia la caída en la eficiencia del pH básico, se atribuye a la transición del ion ferroso hidratado a especies férricas coloidales. Y por último, el hierro descompone catalíticamente el peróxido de hidrogeno en oxígeno y agua, sin formar radicales hidroxilo; la disminución en la eficiencia del rango ácido es menos dramática, dada la función logarítmica del pH, y generalmente se presenta con tasas de aplicación altas [37].

- *Efecto del tiempo de reacción*

En este tipo de procesos es de suma importancia tener un control en el tiempo de reacción, dado que el sistema reactivo Fenton por lo general es un proceso por lotes. Por lo tanto, el tiempo requerido para completar la reacción Fenton dependerá de diferentes variables, como la dosis del catalizador y la carga del agua residual. No obstante, para residuos complejos o más concentrados, la reacción puede tomar varias horas, en dichos casos, el desarrollo de la reacción en pasos (adición de hierro y H_2O_2) puede ser más eficaz y más segura, que incrementando la dosis inicial [35].

1.2.1.4 Oxidación Electroquímica

La aplicación de corriente eléctrica (2-20 A) entre dos electrodos adecuados en agua, genera reacciones químicas primarias, generando el radical HO•, dando como resultado una oxidación de materia orgánica [31].

$H_2O \rightarrow \bullet\, OH + H^+ + e^-$	Oxidación anódica	Ecuación 8
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	Reducción catódica	Ecuación 9

Con lo anteriormente visto se identifica que como resultado, uno de los subproductos es peróxido de hidrogeno, lo cual genera que sea susceptible a mejoras cuando se agrega Fe^{2+}, esto se identifica como electro-fentón cuando se utiliza un cátodo de hierro da como resultado, un proceso de electrocoagulación, generando un proceso más rápido; en consecuencia esta situación, genera la adquisición de reactivos a partir de la solución de característica acuosa. Sin embargo como ventajas identificadas se tiene que al aplicar este tipo de tecnologías en los procesos industriales, se deben utilizar altas cantidades de energía. La ventaja al utilizar este proceso es que se minimiza la producción de residuos y materiales tóxicos y se puede aplicar a pequeñas o grandes cantidades de contaminantes. Del mismo modo se reconoce que los procesos electroquímicos son de naturaleza heterogénea [38]. También se evidencia como desventajas las pérdidas energéticas, por la no homogeneidad en la distribución de la corriente, la caída de tensión y las reacciones secundarias. Pero, estos inconvenientes se pueden minimizar y controlar mediante la optimización del diseño y la estructura del electrodo de la celda [39].

1.2.1.5 Radiólisis γ y procesos con haces de electrones

Estos procesos se afirman en la producción de electrones altamente reactivos, iones radicales y radicales neutros, esto por exposición de las aguas a tratar y los haces de partículas másicas u ondas electromagnéticas de alta energía. Se pueden utilizar rayos γ, rayos X o aceleradores de haz de electrones como los de tipo Van-de-Graaf. Sin embargo cuando el haz de electrones entra en contacto con el agua, los electrones disminuyen su energía por colisiones no elásticas con las moléculas de H_2O, lo cual da como resultado especies reactivas [31]:

$$H_2O \rightarrow e_{aq}^{-} + H^{\bullet} + \bullet OH + H_2 + H_2O_2 + H^{+}$$ Ecuación 10

Estas tres primeras especies son los productos primarios de la radiólisis del agua, los e_{aq} y los H• son reductores fuertes. Por otra parte, el HO• actúa como oxidante, pero en otros procesos de oxidación avanzada.

Este método es idóneo para degradar compuestos orgánicos volátiles (VOCs, siglas en ingles) y semivolátiles (SVOCs) que se encuentran en aguas residuales, potables, subterráneas y lixiviados. Tambien es efectivo con los compuestos halogenados, como los bifenilos policlorados (PCBs, siglas en ingles), los cuales son difícilmente oxidables y atacables por HO•. Con este tratamiento se puede lograr mineralización o degradación a sustancias de menor peso molecular. También se evidencia que el método no produce residuos, compuestos tóxicos (por ej dioxinas), lodos u otros desechos que necesitan tratamiento posterior. Sin embargo hay que tener en cuenta que si las dosis de radiación son bajas, se pueden generar aldehídos, ácidos orgánicos y SVOCs resistentes [31].

Una desventaja es que el proceso demanda un alto consumo eléctrico, por lo cual no es viable económicamente cuando se tienen altas concentraciones de contaminantes en los efluentes.

1.2.1.6 Plasma NO térmico

Se conoce que el plasma está constituido por iones y electrones libres (gas eléctrico), por lo cual es considerado el cuarto estado de la materia. Este proceso se fundamenta en la generación de plasma, de forma no térmica y por medio de la descarga eléctrica o por impacto de un gas compuesto con haz de electrones de alta energía, los cuales producen las especies químicas con un importante potencial reactivo, como el $O^3(P)$, el radical hidroxilo HO• entre otras [31]. Entre las ventajas que tiene este proceso se tiene que NO forma subproductos tóxicos (dioxinas o furanos), no requiere combustible y por lo tanto se minimizan la formación de residuos secundarios, puede operar a temperaturas y presiones bajas (T y P ambiente) y puede eliminar al mismo tiempo compuestos orgánicos peligrosos y/o emisiones del tipo SOx/NOx. Como ventaja adicional se identifica que no es necesario el uso de catalizadores [31].

1.2.1.7 Descarga electrohidráulica-Ultrasonido

Para este proceso se utiliza el ultrasonido de alta potencia (de 15 kHz hasta 1 MHz), donde se aprovecha la cavitación electrohidráulica, es decir, el incremento y colapso cíclico de burbujas de gas. Por lo cual, el gas implota, logrando alcanzar temperaturas considerables

para el proceso y presiones locales mayores 4.000-10.000 K y 1.000-10.000 barios, en el medio de las burbujas colapsadas. También hay que tener en cuenta, que durante la reducción de la materia orgánica por sonólisis ocurren tres procesos: primero reacciones de H_2O supercríticas, segundo pirolisis directa y tercero reacciones con los radicales generados por la ecuación 11, también por las ecuaciones 13,14 y 15 en presencia de oxígeno. Así mismo se debe tener en cuenta, que la ecuación 12 muestra la formación de peróxido de hidrógeno que en combinación con el radical hidroxilo •OH, es un oxidante favorable [31].

$$H_2O \rightarrow H^{\bullet} + \bullet OH$$ Ecuación 11

$$2 \bullet OH \rightarrow H_2O_2$$ Ecuación 12

$$O_2 \rightarrow 2O^{\bullet}$$ Ecuación 13

$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet}$$ Ecuación 14

$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + O^{\bullet}$$ Ecuación 15

En consecuencia y para tener en cuenta este proceso es económicamente competitivo y se logra una degradación completa en tiempos cortos, en cuestión de minutos u horas. Este proceso es adecuado y satisfactorio, para procesar sustratos volátiles, dado que la combustión es realizada directamente dentro de las burbujas que se encuentran a altas temperaturas [31].

1.2.1.8 Oxidación en agua supercrítica

El proceso de oxidación en agua supercrítica, consiste en producir una mezcla de agua con oxígeno a altas presiones y temperaturas, esto se denomina condiciones supercríticas, cuando este proceso se efectúa en condiciones subcríticas, la denominada oxidación en aire húmedo (Wet Air Oxidation, WAO) se identifica que trabaja a presiones entre 10-220 bar y temperaturas entre 150-370°C [31].

Sin embargo, este proceso tiene como desventaja que la mineralización es incompleta, debido a la formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, aldehídos, alcoholes o cetonas. También se identifica que los ácidos acéticos y propiónico son muy resistentes, por lo cual se requiere de catalizadores para su destrucción. De igual manera ocurre con los compuestos aromáticos halogenados (1,2- dihalobencenos, PCBs, perclorofenoles). En consecuencia la solubilidad del O_2 en agua, produce dificultades de transferencia de masa,

que presenta limitaciones en su eficiencia. Otra desventaja es que se requieren materiales de construcción altamente costosos [31].

Igualmente el proceso conocido como Oxidación en Aire Húmedo Catalizada (CWAO) utiliza catalizadores heterogéneos y homogéneos, esto se realiza para mejorar la eficiencia del mismo. También se han usado como catalizadores sales de Cu(II) disueltas homogéneamente, Cu/carbón activado, Cu soportado en γ alúmina, compuestos de Mn(V) y de Cr activado, Co/Bi, Mn/Cu, MnO_2, CuO, Fe_2O_3, óxidos de Zn. Estudios realizados muestran que los mejores resultados, fueron obtenidos con catalizadores de PdPt-Ce/alúmina. No obstante, el principal problema de esta técnica es justamente la separación del catalizador al final del proceso, pero el método puede presentar mejorías, por medio de la inyección de Fe^{2+}/H_2O_2 [30].

1.2.2 Procesos Fotoquímicos

Estos procesos utilizan radiación lumínica para forman especies transitorias como el radical hidroxilo. Se identifican algunas ventajas en estos procesos como el NO uso de O_3 o limitan su concentración, por lo cual se disminuyen los riesgos para la salud y los costos, adicional a esto la velocidad de reacción aumenta, en comparación con los mismos procesos NO fotoquímicos, también se reconoce una reducción de los costos operativos, debido a una disminución en el consumo de potencia durante la formación de los radicales hidroxilo HO• [31].

1.2.2.1 Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

En este proceso, hay que tener en cuenta que se aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores que 190 nm. Por lo cual, la excitación inferior a estas longitudes de onda por lo general genera la ruptura homolítica de uniones químicas y puede generar la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas. Por esto, el uso de esta técnica es ideal para el tratamiento de aguas, donde la reacción que se da es [30]:

$$H_2O + hv \rightarrow HO^{\bullet} + H^{\bullet}$$ Ecuación 16

En la ecuación 16 se muestra la formación de radicales hidroxilo y átomos de hidrogeno sin adición de agentes químicos externos. Por otra parte, se pueden producir electrones acuosos como se muestra a continuación:

$$H_2O + hv \rightarrow HO^{\bullet} + H^{\bullet} + e^{-}_{aq}$$ Ecuación 17

Hay que tener en cuenta que a partir de los radicales primarios formados en las ecuaciones 16 y 17 se pueden formar otros oxidantes como se muestra a continuación:

$$O_2 + H^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet}_2$$ Ecuación 18

$$O_2 + e^{-}_{aq} \rightarrow O^{\bullet}_2$$ Ecuación 19

En las anteriores ecuaciones se muestran especies oxidantes (HO•, HO_2•, O_2•) y reductoras (H•, e_{aq}^-, HO_2•, O_2•) que pueden llevar a cabo reacciones de reducción y oxidación de forma simultánea. Este proceso, cuenta con gran eficiencia por su alta intensidad de iluminación y su alta sección eficaz de absorción del H_2O, a las longitudes de onda usadas durante el método. Como ya se mencionó, otra ventaja es que no requiere adicionar agentes químicos por lo cual, el método resulta económicamente viable. Cabe resaltar que este proceso requiere el suministro de oxígeno, la utilización de cuarzo para permitir el paso de la radiación y por supuesto una alta potencia para generar la radiación UV [31].

1.2.2.2 UV/Peróxido de Hidrogeno (UV/H_2O_2)

Hay que tener en cuenta que la luz a una longitud de onda λ = 254 nm, genera la disociación de la molécula de peróxido de hidrogeno, provocando que, por cada molécula de peróxido de hidrogeno, se obtengan dos radicales hidroxilo (Ecuación 20), en este proceso, el 50% de la energía es disociada como calor o emisiones con longitud de onda inferior a 150 nm [40].

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^{\bullet}$$ Ecuación 20

La degradación de la materia orgánica depende de la concentración de H_2O_2, la cual va aumentando hasta lograr un valor óptimo, dado que un exceso presenta un efecto inhibidor. Cuando se tienen altas concentraciones del radical hidroxilo se pueden producir reacciones competitivas, en las cuales estos radicales tienden a la recombinación, regenerando el H_2O_2, como se evidencia a continuación [31]:

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$$ Ecuación 21

$$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + H_2O + O_2$$ Ecuación 22

$$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$$ Ecuación 23

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$$ Ecuación 24

Este método es quizás el más antiguo dentro de los POA´s para remover contaminantes presentes en las aguas residuales y vertimientos industriales, como compuestos aromáticos, organoclorados alifáticos, plaguisidas y fenoles (clorados y sustituidos) [31].

1.2.2.3 UV/Ozono (UV/O_3)

En este método, la irradiación del ozono en agua produce H_2O_2 en forma cuantitativa (ecuación 25). Este peróxido de hidrógeno se fotoliza para formar radicales hidroxilo HO• (ecuación 20), y también puede reaccionar con el ozono que esté en exceso, formando radicales HO• y HO_2• [31].

$$O_3 + hv + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2$$ Ecuación 25

Este proceso podría considerarse inicialmente como una forma costosa para generar H_2O_2 y luego HO•. Si se analiza, este proceso es una combinación de UV/H_2O_2 y O_3/H_2O_2, descritos anteriormente. La principal ventaja es que el ozono cuenta con una absorptividad molar mayor que el H_2O_2 (ε_{254} 3300 M^{-1} cm^{-1}), lo cual puede usarse para el tratamiento de aguas con alto fondo de absorción de UV. Demostrando eficiencia superior a la de O_3 o UV directa. Por otra parte el reactor no necesita ser de cuarzo pues se puede irradiado con luz UV-B (280-330 nm) [31].

1.2.2.4 Foto-Fenton

Este proceso es bastante similar al proceso Fenton (explicado anteriormente en el numeral 1.2.1.3), pero como su nombre lo indica, utiliza radiación. Su eficiencia se adjudica a la fotolisis de los cationes Fe (III), los cuales en un medio acido genera cationes de Fe (II) (ecuación 26), sin embargo estos cationes de Fe (II) con peróxido de hidrogeno forman radicales hidroxilo (ecuación 27) [24]:

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet}$$ Ecuación 26

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)^{2+} + HO^{\bullet}$$ Ecuación 27

La regeneración de Fe^{2+} por la foto-reducción de Fe^{3+} (Ecuación 26) es realizada de una manera rápida, lo que la convierte en una fuente adicional de radicales hidroxilos altamente oxidantes si se compara con el proceso Fenton. Algunos autores han catalogado la regeneración de cationes Fe^{2+} como como la foto-reducción, fotoquímica del sustrato orgánico [24]:

$$Fe^{3+}L + hv \rightarrow Fe^{2+} + L^{\bullet} \quad (L = RCOO^{-}, RO^{-}, HO^{-})$$ Ecuación 28

También se pueden utilizar otros metales distintos al hierro como el cobre para generar las reacciones mencionadas anteriormente. Por consiguiente, el sistema de reacción que utiliza el Cu, como catalizador sigue una red similar a la del Fe y se identifica como una reacción Foto-Fenton. En la actualidad, se ha prestado especial atención a los procesos Foto-Fenton, haciendo especial énfasis en el proceso heterogéneo. Esto debido a las desventajas presentadas al proceso homogéneo, debido a que este último genera grandes cantidades de lodos que contienen metal, lo que ocasiona un alto impacto ambiental y sus costos asociados [24].

- *Efecto de la longitud de onda y la potencia de la fuente de radiación*

En este efecto, la promoción de la reacción (Ecuación 26) se encuentra favorecida a longitudes de onda mayores de 350 nm. Estas longitudes de onda corta promueven la fotólisis de peróxido de hidrógeno, pero no se puede considerar como la reacción de Foto-Fenton [24]. Algunos autores afirman que el proceso funciona con irradiaciones a longitudes de onda desde ($\lambda > 300$ nm) hasta el espectro visible, y se considera como una extensión del proceso de Fenton, permitiendo la ventaja de regenerar más rápido el catalizador [30]. Por otra parte, el incremento en el poder de radiación UV genera un aumento en la actividad catalítica, es decir, una foto-reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} muy rápida y como resultado, la tasa de regeneración Fe^{2+} también se ve aumentada. Esto conlleva a un aumento en la formación de radicales hidroxilo HO• permitiendo en la mayoría de casos mineralizar los colorantes [24].

- *Efecto de la concentración de Peróxido de Hidrogeno*

La concentración de oxidante es un factor de gran importancia que puede influir notablemente en la degradación de los compuestos orgánicos. Dando como consecuencia, la concentración de H_2O_2 la cual está directamente relacionada con el número de radicales hidroxilo HO• que son generados y por ende el rendimiento alcanzado. Como ya se mencionó, la concentración de peróxido en estos procesos tienen un punto óptimo, dado que un exceso puede ocasionar que los radicales hidroxilos HO• reaccionen con el H_2O_2 que se encuentra en exceso y se produzcan radicales HO_2• que luego con radicales HO• formen agua y oxigeno (Ecuaciones 29 y 30) lo cual disminuye la velocidad de reacción significativamente [24].

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$$ Ecuación 29

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$$ Ecuación 30

- *Efecto de la concentración del catalizador*

Lo que se espera con este efecto, es que al aumentar la concentración del catalizador se vean aumentadas las velocidades de reacción, de la misma forma la descomposición del peróxido de hidrogeno y el incremento de radicales hidroxilo formados. Sin embargo hay que tener en cuenta que en algunos casos, grandes cantidades de catalizador producen turbidez en la solución a degradar. Por lo cual, esta turbidez interfiere notablemente con la radiación, generando una afectación negativa en el proceso y ocasionando el efecto contrario, es decir, menor velocidad de reacción, menor producción de radicales hidroxilo y menor degradación del contaminante. Algunos autores reconocen la existencia de un valor óptimo de catalizador (después del cual, la velocidad de reacción no aumenta) al fenómeno de difusión limitante, ocasionando una limitación del número accesible de la superficie de sitios activos [24].

- *Efecto de la concentración del contaminante*

Algunos autores han evidenciado que a menor concentración de contaminante mayor degradación del mismo y esto ha sido atribuido a las características del contaminante para

absorber radiación UV, es decir que a mayor concentración de contaminante mayor radiación va a ser absorbida por el mismo quedando pocos fotones disponibles para iniciar la formación de radicales hidroxilo, lo que genera menor degradación en el proceso. Sin embargo, en otros casos el comportamiento ha sido inverso, por lo cual, el efecto depende del tipo de contaminantes que se están degradando [24].

- *Efecto del pH*

Se debe tener en cuenta el efecto del pH puesto que, es un parámetro esencial en la eficacia y funcionamiento del proceso, teniendo en cuenta que afecta de manera directa no sólo el rendimiento fotocatalítico, sino también el grado de lixiviación de Fe desde el soporte y por lo tanto el largo plazo de estabilidad del catalizador. También existe un entendimiento en la literatura sobre el pH óptimo que está cerca de 3, lo cual también nos muestra que es un valor típico para el proceso de Foto-Fenton homogéneo. En consecuencia esta fase homogénea, a un pH de 2,8 está presente aproximadamente la mitad del ion Fe como Fe^{3+} y la otra mitad como el ion complejo Fe $(OH)^{2+}$, que son las especies fotoactivas. Sin embargo a valores más bajos, el pH disminuye la concentración de Fe $(OH)^{2+}$, mientras que a valores de pH más altos dan como resultados, oxihidróxidos precipitados que afectan negativamente el proceso y teniendo en cuenta el pH del medio de reacción también se ve afectada la concentración de radicales HO•, por ende para tener en cuenta a un pH por debajo de 3 el efecto de barrido de estos radicales por H^+ afecta el proceso, mientras que para pH mayor a 3, la formación de radicales hidroxilo se ralentiza debido a la hidrólisis de Fe (III) y la precipitación de FeOOH de la solución. Se debe tener en cuenta que el pH puede afectar la estabilidad del peróxido de hidrogeno y afectar la tasa de descomposición (a pH 3 valor mínimo de descomposición) [24].

- *Efecto de la temperatura*

La temperatura de reacción es otro parámetro importante en el proceso, pero pocas veces se ha abordado en la literatura de los procesos Foto-Fenton. Dentro de los pocos trabajos reportados, se encontró que durante la degradación del colorante naranja X-GN, a mayor temperatura mayor degradación de este compuesto en los primeros 60 minutos, pero que a los 140 min el porcentaje de degradación era el mismo para las temperaturas 30, 40 y 50 °C [24].

1.2.2.5 UV/Peryodato

Para iniciar entender este método se debe tener en cuenta que el ácido peryódico (H_5IO_6) y el peryodato (IO_4^-) son oxidantes fuertes [31]:

$$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightarrow IO_3^- + 3H_2O \qquad \text{Ecuación 31}$$

Cuando se da la irradiación de soluciones de peryodato con luz UV corta se producen radicales (IO_3•, HO•, IO_4•) y otras especies oxidantes (IO_3^-, O_3). Lo que genera, que el ataque a contaminantes orgánicos se conviertan menos selectivos pero más eficientes. Este proceso puede degradar una amplia variedad de compuestos a bajas concentraciones. También se utiliza para la decoloración de aguas con colorantes y para el tratamiento de otras aguas residuales. Pero para una mayor efectividad del reactivo, las aguas residuales deben tener baja absorbancia. En este proceso el yodo se puede recuperar por intercambio iónico, para regenerar el peryodato electroquímicamente [31].

1.2.2.6 Fotocatálisis Heterogénea [41]

El proceso de la fotocatálisis heterogénea se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (foto catalizador heterogéneo que es un semiconductor de banda ancha). Por otro lado, en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, se evidencian un lugar de reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador presenta cambios químicos. Además la fuerza impulsora de este proceso de transferencia electrónica, es en la interfaz de la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas [6].

En el proceso cuando una partícula de semiconductor es estimulada con luz de alta energía, se originan pares de electrón–hueco cuya duración está a nivel medio pero dentro del rango de nanosegundos (figura 2). Evidenciándose que estos pares pueden llevar a cabo varios procesos [41]:

- Migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas generando procesos de oxidación y de reducción con los huecos y electrones respectivamente (procesos c y d).
- No alcanzar a separarse y llevar a cabo procesos de recombinación superficial (proceso a) o en el volumen (proceso b).

Esto identifica que en la fotocatálisis, se busca inhibir los procesos de recombinación a y b, y de esta forma promover los procesos de migración c y d; puesto que, son estos últimos los que después de una cadena de reacciones terminan en la oxidación de la materia orgánica [41].

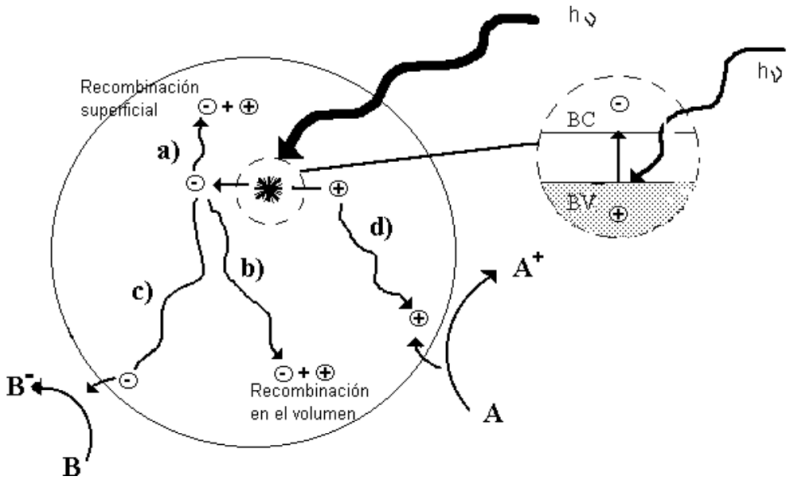


Figura 2. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación [6].

De lo anterior, se debe tener en cuenta que una variedad de catalizadores se han contrastado hasta ahora, pero sin embargo sólo el Dióxido de Titanio (TiO_2) en su forma anatasa (tipo comercial de TiO_2) contiene características relevantes que logran generar una alta estabilidad, buen rendimiento y bajo costo [10], [36], [43], [44] por lo cual se hace apto para manipular un amplio rango de pH, al mismo tiempo es capaz de generar transiciones electrónicas por absorción de la luz en el ultravioleta cercano (UV-A) [41].

A continuación se presentan las ecuaciones que resultan, para generar los radicales hidroxilos [10]:

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$$ Ecuación 32

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}{}_{ad} + H^+$$ Ecuación 33

$$TiO_2(h^+) + HO_{ad}{}^- \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}{}_{ad}$$ Ecuación 34

$$TiO_2(h^+) + RX_{ad} \rightarrow TiO_2 + RX^{\bullet +}{}_{ad}$$ Ecuación 35

Se debe tener en cuenta que en los semiconductores existe una región vacía denominada *bandgap,* en la cual no se presentan niveles de energía disponibles para permitir la recombinación de un electrón-hueco, producto de la fotoactivación del sólido. Esta región

va desde la parte superior de la banda de valencia hasta la parte inferior de la banda de conducción disponible [45].

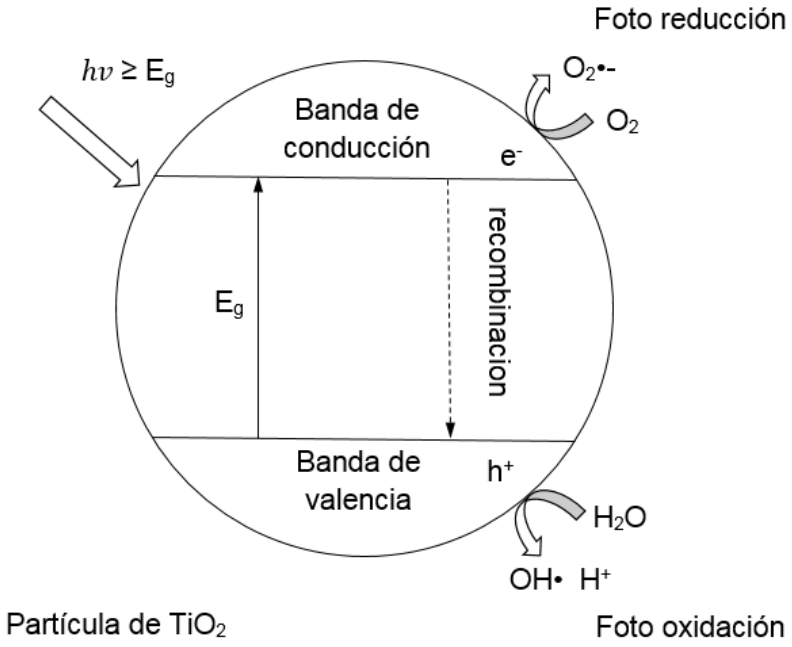


Figura 3. Diagrama de la banda de energía de una partícula de TiO2 [46].

Cuando ocurre la absorción de un fotón de longitud de energía mayor que la Eg (3.2 eV) (ver Figura 3), un electrón de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción, produciendo un hueco en la primera. Por lo tanto, el electrón promovido como el hueco puede participar en las reacciones redox con diversas especies químicas, debido a que el hueco es predominantemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es prudentemente reductor [47].

1.2.3 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico

Para este proceso de debe tener en cuenta, que existen diferentes parámetros operacionales, los cuales intervienen en estos procesos y se deben controlar para tener éxito en la degradación.

1.2.3.1 Catalizador

Se debe reconocer que un catalizador eficaz, tiene características de forma esférica, con ausencia de porosidad interna y una distribución uniforme del tamaño de partícula. En

condiciones normales se utilizan compuestos solidos que tienen partículas de radios micrométricos. Se identifica que el catalizador más usado es el TiO_2 el cual es el más estable químicamente, es abundante, económico y NO toxico [21], [48].

Área Superficial: Esta propiedad tiene que ver con la velocidad de interacción química entre los estados sólidos y líquidos o sólidos y gases. Se debe tener en cuenta que entre mayor sea el área superficial del catalizador, mayor será la capacidad de absorción y como consecuencia, mayor eficiencia de degradación de los contaminantes que se estén involucrados en el proceso fotocatalítico. También es de suma importancia que el TiO_2 Degussa P-25, por lo general presenta un área superficial de 50 m^2/g [48], [49], [50].

Concentración: Esta propiedad por lo general presenta, que la tasa de degradación de los contaminantes es directamente proporcional con la concentración del catalizador, debido a que existe un aumento en el área superficial para que se generen los procesos de adsorción y degradación. Sin embargo, se debe tener en cuenta que existe un valor óptimo en la concentración, puesto que por encima de este, la solución a degradar se caracteriza por ser opaca y dar como resultado una disminución en el ingreso de la radiación, lo que ocasiona una disminución en la tasa de degradación del contaminante [48].

1.2.3.2 Intensidad de Radiación

La intensidad de radiación se encuentra directamente relacionada con la recombinación de los pares electrón-hueco, los cuales son generados en la interacción del catalizador y el fluido, esta manifestación disminuye la eficiencia global del proceso y de esta forma se evidencia, en el comportamiento de la velocidad de reacción. Por lo tanto, el aumento progresivo de la intensidad de radiación, produce cambios en el orden parcial de la reacción, lo cual, significa que la recombinación de pares electrón-hueco se ve limitada para el aprovechamiento de los fotones disponibles. Por lo tanto, a medida que se evidencia una disminución del orden parcial de reacción el sustrato no logra producir más pares aun cuando se aumente la intensidad de la radiación. En algunas ocasiones, la velocidad de reacción se convierte independiente de la intensidad de la radiación [51].

1.2.3.3 pH

Esta variable es de suma importancia, puesto que puede afectar la forma química de los compuestos a degradar y las propiedades del catalizador, ocasionando una alteración en la velocidad de degradación y se puede llegar a una floculación del catalizador. Por último, los procesos fotocatalíticos son más eficientes en un medio ácido y en un rango de pH entre 3 y 5 [24], [48].

1.2.3.4 Temperatura

Se debe tener en cuenta esta variable, puesto que la temperatura afecta las reacciones químicas de los procesos fotocatalíticos, incluyendo los ensayos en los que se utiliza la radiación solar, puesto que debido a la baja energía de activación requerida (unos pocos kJ/mol) comparada con reacciones térmicas normales. Estos cambios en la actividad fotoeléctrica del TiO2 a temperaturas entre los 21 y 75°C son relativamente pequeños [52]. Algunos trabajos realizados muestran que la temperatura óptima puede estar alrededor de los 30°C y por encima de esta, disminuye la eficiencia de degradación [53], en otros, un aumento de temperatura beneficia la degradación durante los primeros minutos, pero luego de dos horas se alcanza un máximo de degradación a diferentes temperaturas [24].

1.3 CENIZA VOLANTE

Las cenizas volantes son un residuo solido que se genera durante la combustión del carbón para producir energía termoeléctrica. Por lo general se disponen en escombreras a cielo abierto, sin embargo, por sus propiedades, las cenizas tienen una gama de posibilidades para ser usadas a escala industrial, existiendo hoy día aplicaciones ya tradicionales de este material, extendidas por todo el mundo [54].

Por lo general son usadas en la industria del cemento; también por su alta superficie específica se han usado como adsorbentes en la eliminación de colorantes y en la remoción de sales y ácidos de boro presentes en soluciones acuosas, desechadas por las industrias de tintas, de cueros y cosméticas. En la industria cerámica se han usado cenizas volantes clase F, para elaborar ladrillos refractarios y pisos, cementos geo poliméricos de alta temperatura y en la producción de zeolitas por procesos hidrotermales [55].

Las cenizas volantes son materiales pulverulentos de granulometría muy fina (1 a 100 µm) y de naturaleza heterogénea, compuestas por partículas vítreas de forma esférica o redondeada, procedentes de la fusión prácticamente completa de los minerales que constituyen la materia mineral (ceniza) del carbón. Su composición química está conformada por cinco componentes mayoritarios: sílice, alúmina, óxidos de hierro y óxidos de calcio y magnesio, junto con una serie de componentes minoritarios (sodio, potasio, titanio, fósforo, carbón inquemado y azufre en forma de sulfatos). En general, el 50% de las partículas tienen un diámetro equivalente inferior a 30 µm – 40 µm. La superficie específica oscila de 2500 cm^2/g a 5000 cm^2/g. La densidad varía de 2,2 g/cm^3 a 2,8 g/cm^3 [54].

La ceniza volante proviene de la transformación física, química y mineralógica de la materia mineral del carbón, una vez sometida a las fuertes velocidades de calentamiento y a las altas temperaturas que se alcanzan en el interior del quemador. Se obtienen por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por los flujos

gaseosos de calderas alimentadas con carbón pulverizado. Durante la combustión del carbón, la materia orgánica quema rápidamente, aunque no en su totalidad, permaneciendo como inquemado en la ceniza. La materia inorgánica, por el contrario, sufre transformaciones más o menos complejas: deshidrataciones, descarbonataciones, desulfuraciones e, incluso, volatilizaciones. Los restos de las partículas más grandes funden, se aglomeran y se depositan en el quemador, en tanto que las partículas más finas permanecen en suspensión en la corriente gaseosa como partículas fundidas. Enfriadas rápidamente quedan como esferas vítreas, con parte de fracción cristalizada en las partículas de mayor tamaño [54].

En los procesos de oxidación avanzada se ha empezado a utilizar la ceniza volante por su composición química, dado que por lo general contiene óxidos metálicos como el Fe_2O_3 y MnO los cuales pueden actuar en procesos Fenton [56] así como TiO_2 para que se dé fotocatálisis en presencia de radiación UV. Debido a la morfología, la ceniza volante puede ser un buen material adsorbente de metales pesados y colorantes [57] y por su bajo costo se convierte en una buena alternativa. La ceniza en estos procesos puede actuar sola o mezclada con foto-catalizadores y se convierte en un sustrato capaz de eliminar metales pesados y colorantes de las aguas residuales [58]. En los POA´s, para aumentar la eficiencia de los mismos, se requieren catalizadores o materiales con grandes superficies específicas. La cristalinidad y la energía superficial de la ceniza puede ser modificada mediante la adición de materiales naturales como las tierras diatomeas, la arcilla y/o la bentonita [59], [60], [61], mientras que el área superficial y tamaño de poro de materiales mesoporosos de sílice provenientes de la ceniza puede ser alterado por diferentes tratamientos hidrotérmicos [62], [63].

Algunas investigaciones se han inclinado a desarrollar zeolitas a partir de la ceniza volante. Para citar un ejemplo, la ceniza mezclada con TiO_2, mediante un proceso hidrotérmico en condiciones alcalinas y utilizando Hexadeciltrimetilamonio bromuro (HTAB) para controlar la carga de la superficie forman un material apto para degradar aguas residuales que contienen Cu^{+2} y colorantes que se eliminan en condiciones naturales de luz (Prevalece el proceso de adsorción) y bajo radiación UV (Adsorción y fotocatálisis simultanea o sucesiva) [64].

2. MATERIALES y METODOLOGIA

El presente trabajo se dividió en tres etapas, la primera consistió en realizar la caracterización fisico quimica de la ceniza volante, la segunta en realizar el procedimiento experimental de reacción para decolorar el pigmento *Orange II* usando la ceniza como soporte catalitico y encontrar las mejores condiciones de operación y finalmente la tercera etapa consistió en aplicar estas condiciones a un agua residual real y evaluar su decoloración.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA CENIZA

Antes de hablar de la metodologia seguida para la caracterización fisicoquimica de la ceniza volante, es importante mencionar las razones por las cuales se decidió trabajar con este residuo solido. Como ya se expuso en el anterior capitulo, durante las ultima decada se ha buscado aprovechar este residuo, dentro de los posibles usos se ha utilizado como adsorbentes en la eliminación de colorantes [65]. El grupo de investigación de Materiales, Catálisis y Medio Ambiente de la Universidad Nacional de Colombia no ha sido ajeno a estas investigaciones, entre los trabajos que está desarrollando se destacan la síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes para degradar colorantes.

La caracterización se llevó a cabo mediante la determinación morfológica, la identificación de la fase activa y un análisis composicional, la figura 4 muestra el esquema de caracterización de la ceniza.

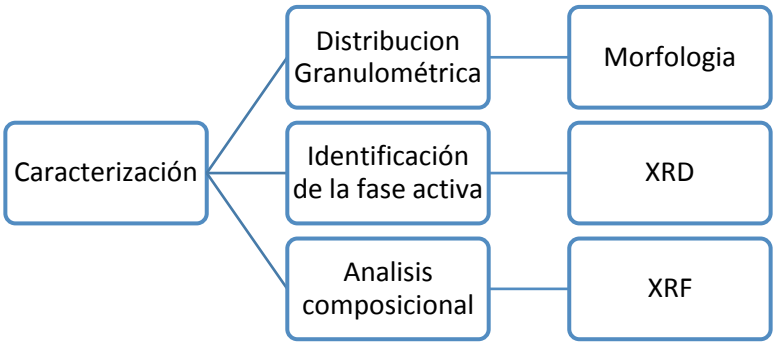


Figura 4. Esquema de la caracterización de la ceniza volante.

2.1.1 Morfología

Este análisis se realizó en un equipo Morphogi (Malverm Instruments) con una óptica de 20x. El equipo permite medir las características morfológicas (tamaño y forma) de las partículas. El instrumento es de alta sensibilidad, alta resolución y utiliza una herramienta analítica para diferenciar y caracterizar muestras de partículas.

2.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X se realizó en un equipo EMPYREAM-PANALYTICAL. El paso empleado fue φ=0.1 con un ángulo 2θ entre 0 y 80°, con lo cual se identificaron las fases cristalinas y picos de intensidad de la ceniza volante. Luego se realizó un análisis cualitativo de las posibles fases presentes en el difractograma, comparando el patrón obtenido con los que se encuentran en las bases de datos disponibles.

2.1.3 Fluorescencia de rayos X (XRF)

El análisis se realizó en el equipo AXIOS PANALYTICAL el cual utiliza longitud de onda dispersiva. La potencia máxima es de 4KW (tubo de Rodio, 60 KV y 160 mA). Con este análisis se determinó la composición química de la ceniza volante.

2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este procedimiento se dividió en tres etapas, en la primera se realizaron ensayos preliminares para verificar condiciones de proceso, la segunda etapa consistió en realizar un diseño de experimentos para determinar las mejores condiciones en la decoloración del pigmento *Orange II* y en la última se utilizaron estas condiciones para decolorar una muestra de agua residual real.

2.2.1 Ensayos Preliminares

La decoloración del *Orange II* en solución se efectuó en un reactor a escala laboratorio, el cual consiste en un cilindro de cuarzo cuya capacidad es 250 ml; se utilizó cuarzo en vez de vidrio (Boro Silicato) dado que el cuarzo permite mayor paso de radiación y no absorbe o difracta la misma como si sucede con el vidrio común. Este recipiente de cuarzo se ubicó sobre una plancha de agitación magnética la cual está dentro de una cámara en acero inoxidable herméticamente sellada para garantizar que la solución solo está expuesta a la radiación por las lámparas ultravioleta (UV) y para proteger a las personas que están realizando los ensayos experimentales. Esta cámara cuenta con 10 lámparas de radiación

UV y dos ventiladores para controlar la temperatura generada por las lámparas. En su parte exterior se encuentran interruptores para prender y apagar cada lámpara por separado. En la figura 5 se observa la cámara anteriormente descrita.

Figura 5. Equipo Experimental-Cámara de Foto-oxidación.

2.2.1.1 Curva de calibración

Se realizó una curva de calibración para las soluciones de *Orange II* (Concentración vs absorbancia), la importancia de esta curva es porque la decoloración del pigmento se determinó mediante absorbancia de las soluciones y durante este trabajo se partió de diversas soluciones de colorante a distintas concentraciones. El equipo usado durante todo el trabajo para medir la absorbancia fue el espectrofotómetro Genesys 20 (Thermo Scientific) y la longitud de onda utilizada fue 486 nm. La curva se construyó realizando 10 diluciones de *Orange II* en agua desionizada (concentraciones entre 0 mM y 0,1 mM) y posteriormente medirles absorbancia en el espectrofotómetro. De esta manera se obtuvo una curva y mediante una regresión lineal se estableció la función matemática para relacionar concentración con absorbancia (Ver figura 6). El procedimiento de cálculo para obtener esta curva se describe en el Anexo C.

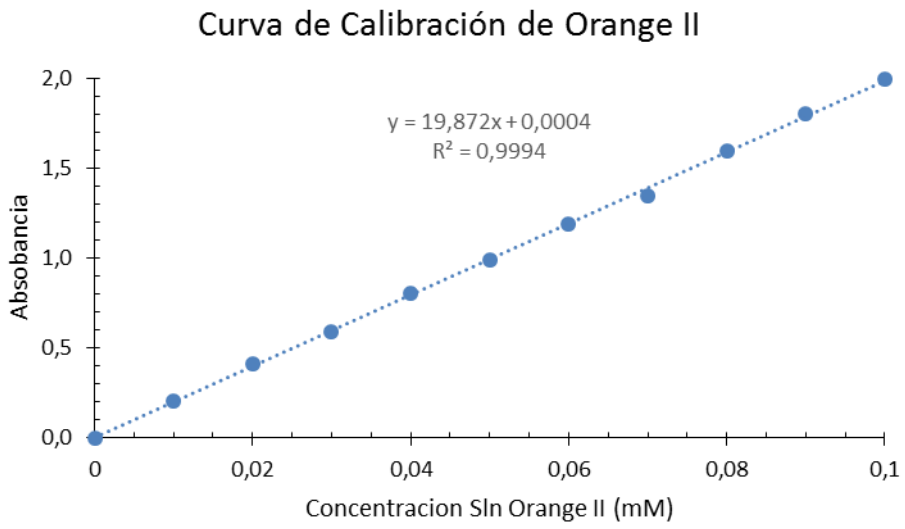


Figura 6. Curva de Calibración solución Orange II.

2.2.1.2 Pruebas de Decoloración

Para evaluar el efecto de las variables (radiación UVA, peróxido de hidrogeno y ceniza) en la decoloración de soluciones de *Orange II* se realizaron ensayos con cada una de estas variables y la combinación entre ellas (Ver figura 7). Ensayo A: Solo radiación UVA; ensayo B: Solo peróxido de hidrogeno; ensayo C: Solo ceniza; ensayo D: Ceniza y luz UVA; ensayo E, F y G: Peróxido (varias concentraciones) y luz UVA; ensayo H: Ceniza, peróxido y luz UVA.

Estos ensayos de decoloración se realizaron durante 180 min, tiempo en el cual se tomaron muestras cada 10 min para medir absorbancia en el espectrofotómetro y con ello obtener el perfil de decoloración a lo largo del tiempo. El procedimiento consistió en tomar 100 ml de solución *Orange II* [0,05 mM] en el vaso de cuarzo, luego se ajustó el pH utilizando ácido clorhídrico [0,1 M], una vez se ubicó el vaso dentro de la cámara se tomó como tiempo t=0. Para los casos en que se utilizó ceniza o peróxido de hidrogeno estas adiciones se realizaron después de ajustar el pH y antes de ingresar a la cámara. El diagrama de flujo del procedimiento utilizado se presenta en el Anexo D.

Las condiciones de operación como el pH, concentración inicial de colorante, tipo de radiación, concentración de catalizador, concentración de peróxido se determinaron a partir de una revisión bibliográfica [24] [66] [67]. Estas condiciones se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones para ensayos preliminares.

Condición	Valor
pH (unidades)	3
Tipo de radiación	Luz UVA
Concentración H_2O_2 (30% w/w) [mM]	5, 10 y 15
Concentración inicial de colorante [mM]	0,05
Cantidad de ceniza [mg]	50

Los ensayos preliminares permitieron comprobar y corroborar algunos indicios, como se observa en la figura 7, no hubo decoloración de la solución de *Orange II* cuando solo se expuso a la radiación UVA, de igual manera cuando solo estuvo con la ceniza y cuando se adicionó ceniza en presencia de luz UVA, lo anterior se debe a que en los 3 casos (A, C y D) no hay formación de especies oxidantes que decoloren el pigmento.

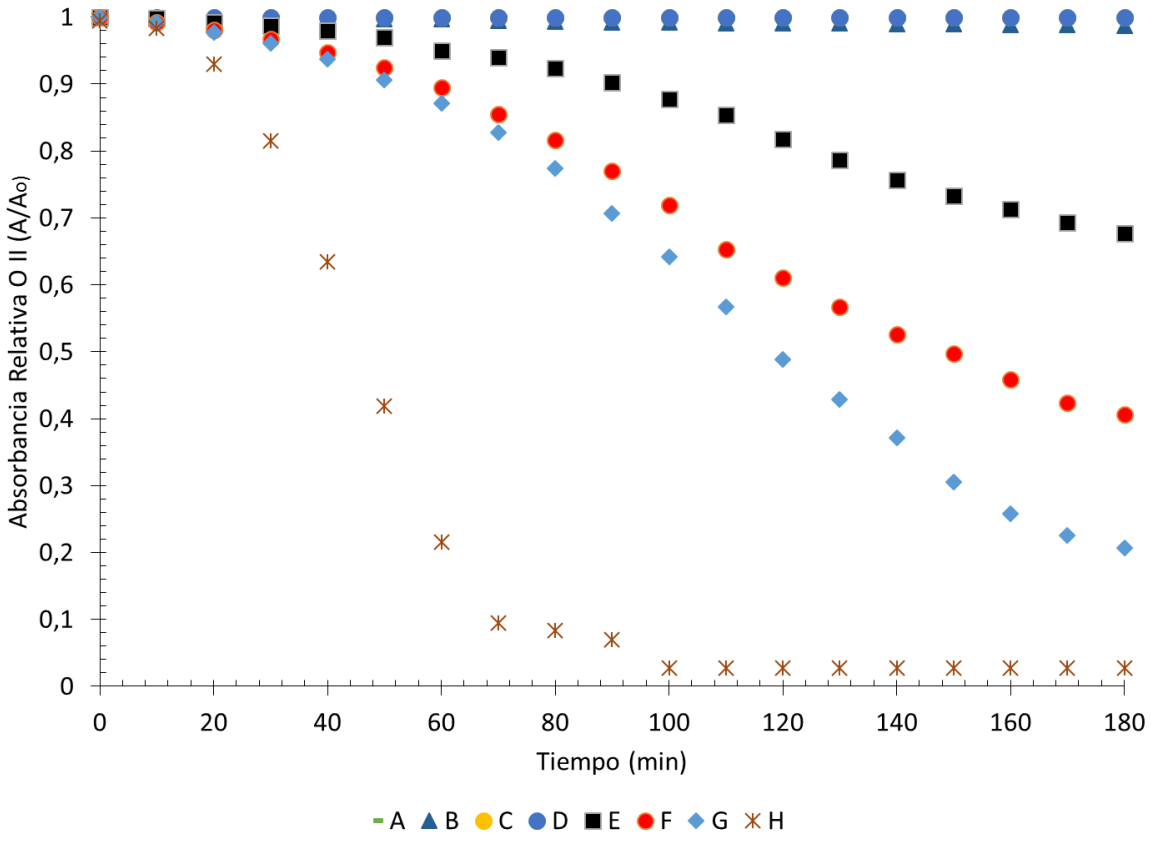


Figura 7. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM] en función del tiempo, usando: (A) Luz UVA; (B) H_2O_2=[5 mM]; (C) Ceniza=[0,5 g/L]; (D) Ceniza=[0,5 g/L] + Luz UVA; (E) H_2O_2=[5 mM] + Luz UVA; (F) H_2O_2=[10 mM] + Luz UVA; (G) H_2O_2=[15 mM] + Luz UVA; (H) Ceniza=[0,2 g/L] + H_2O_2=[15 mM] + Luz UVA, todos los ensayos a pH=3.

Para el caso B, no hubo mayor decoloración cuando se realizó el ensayo con solo peróxido de hidrogeno [5 mM], si bien este último es un oxidante fuerte (potencial de oxidación = 1,78 V, tabla 4) y pese a que se usó una gran cantidad (relación 1:100 mM) respecto al colorante, el potencial de oxidación no es suficiente para decolorar las moléculas de *Orange II* mientras que con el radical hidroxilo cuyo potencial de oxidación es 2,8 V si se ha logrado decolorar este pigmento [9], [22], [25], [27].

Por otra parte, los ensayos que si mostraron decoloración fueron los que se realizaron con peróxido y luz UVA (ensayos F, G y H), como se mencionó en el capítulo anterior, numeral 1.2.2.2, el proceso de oxidación avanzada UV/H_2O_2 tiene un gran potencial dado que se forman los radicales hidroxilo, para estos ensayos se obtuvieron decoloraciones del 79%, 59% y 32% respectivamente, en las 3 horas de foto-oxidación. Los anteriores resultados confirman lo descrito en los fundamentos teóricos, en este POA, la decoloración depende de la concentración de H_2O_2, la cual aumenta hasta conseguirse un valor óptimo, luego de este valor se presenta un efecto inhibidor. A altas concentraciones del radical hidroxilo se producen reacciones competitivas debido a que estos radicales tienden a la recombinación, regenerando el H_2O_2; Para este caso, en que se probaron 3 concentraciones de H_2O_2 [5, 10 y 15 mM] y de acuerdo a los porcentajes de decoloración obtenidos en cada caso, se puede inferir que las concentraciones de H_2O_2 están por debajo del punto óptimo, razón por la cual se definieron como las concentraciones para el diseño de experimentos.

Finalmente el ensayo H en que se utilizó ceniza, peróxido y luz UVA se obtuvo una decoloración del 97% en 100 min. Comparado con en el ensayo G, en el que se usó la misma cantidad de H_2O_2 y la misma radiación, se evidencia una mayor decoloración en un menor tiempo de reacción. Dado que la ceniza tiene hierro Fe=38,56% w/w y titanio Ti=1,45 w/w [55], puede que haya ocurrido el proceso Foto-Fenton descrito en la sección 1.2.2.4 o que haya ocurrido la fotocatálisis heterogénea por el dióxido de Titanio TiO_2. Ante esta duda se planteó realizar unos ensayos de decoloración con TiO_2 para evaluar su aporte en la fotoxidación de la solución *Orange II* [0,05 mM]. Los resultados se presentan en el siguiente capítulo.

2.2.2 Diseño de Experimentos

Una vez realizados los ensayos preliminares y de haber comprobado que con la ceniza, el peróxido y la luz UVA se pueden obtener altos porcentajes de decoloración en poco tiempo, se realizó un diseño de experimentos utilizando en software Minitab para encontrar las mejores condiciones de proceso en la decoloración del *Orange II* en solución.

MiniTab permite hacer un análisis estadístico de los datos obtenidos en laboratorio, dentro de sus herramientas, se puede generar un diseño de experimentos y con este, obtener un

modelo matemático y superficies de respuesta que nos permiten analizar las variables que intervienen en los procesos.

Tanto en el proceso Foto-Fenton como en la fotocatálisis heterogénea con TiO_2, existen muchas variables que intervienen en la decoloración, las más importantes son la concentración de peróxido de hidrogeno, concentración de iones Fe (catalizador) o de TiO_2 , concentración de contaminante (colorante), tipo de radiación, pH, temperatura entre otras. Como ya se mencionó, y para acotar el diseño de experimentos, se fijaron las variables pH, y tipo de radiación (tabla 5) de acuerdo con la revisión bibliográfica; la temperatura de trabajo fue 30°C, de esta manera las variables a modificar fueron la concentración colorante, concentración de peróxido y la cantidad de ceniza. Los rangos establecidos para estas 3 variables (Ver tabla 6) se escogieron de acuerdo a la revisión bibliográfica y a los ensayos preliminares.

Tabla 6. Rangos de trabajo para las variables de operación.

Variable	Rango		
Concentración inicial de colorante [mM]	0,03	0,05	0,1
Concentración de ceniza en la Sln [g/L]	0,2	0,5	1
Concentración H_2O_2 (30% w/w) [mM]	5	10	15

El diseño escogido fue Box-Behnken, el cual es un diseño de superficie de respuesta que no tiene un diseño factorial o factorial fraccionado incrustado [68]. Esto significa que si se tienen 3 variables con unos rangos establecidos, los puntos de diseño se sitúan en combinaciones de los niveles altos y bajos de las variables y sus puntos medios como se observa en la tabla 6.

Los diseños de Box-Behnken tienen combinaciones de tratamiento que están en los puntos medios de los bordes del espacio experimental y requieren al menos tres variables [68].

La figura 8 muestra un diseño de Box-Behnken de tres variables. Los puntos del diagrama representan las corridas experimentales que se realizan.

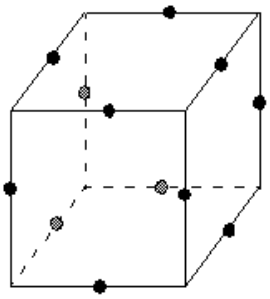


Figura 8. Diseño de Box-Behnken de tres variables.

Estos diseños permiten una estimación eficiente de los coeficientes de primer y segundo orden. La ventaja que tiene el diseño Box-Behnken es que como suelen tener menos puntos de diseño, pueden ser menos costosos de realizar que los diseños centrales compuestos, con el mismo número de variables. Así mismo el diseño Box-Behnken no tienen puntos axiales (fuera del cubo), por lo que se puede estar seguro de que todos los puntos de diseño se encuentran dentro de la zona de operación. Este diseño también asegura que no se establezcan todas las variables en sus niveles altos al mismo tiempo [68].

Luego de ingresar las 3 variables y sus respectivos rangos de trabajo al software MiniTab, este propone 18 ensayos los cuales se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Ensayos propuestos por MiniTab.

Ensayo	*Orange II* [mM]	Ceniza [g/L]	H_2O_2 [mM]
1	0,05	1,0	5
2	0,10	1,0	10
3	0,03	1,0	10
4	0,05	0,2	5
5	0,05	0,2	15
6	0,05	1,0	15
7	0,05	0,5	10
8	0,05	0,5	10
9	0,05	0,5	10
10	0,05	0,5	10
11	0,05	0,5	10
12	0,10	0,5	15
13	0,05	0,5	10
14	0,03	0,5	5
15	0,03	0,5	15
16	0,03	0,2	10
17	0,05	0,5	5
18	0,05	0,2	10

3. RESULTADOS Y ANALISIS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y su correspondiente análisis, tanto en la caracterización de la ceniza proveniente de la termoeléctrica Termotasajero como del procedimiento experimental de fotodecoloración del pigmento *Orange II* de acuerdo al diseño de experimentos y otros ensayos complementarios.

3.1 CARACTERIZACION DE LA CENIZA

3.1.1 Morfología

La figura 9 presenta la distribución de los diámetros equivalentes de partícula de la ceniza; para la muestra analizada, el diámetro menor fue 0,54 µm y el mayor fue 67,85 µm, con una desviación estándar de 3,09 µm. El reporte completo se presenta en el Anexo E.

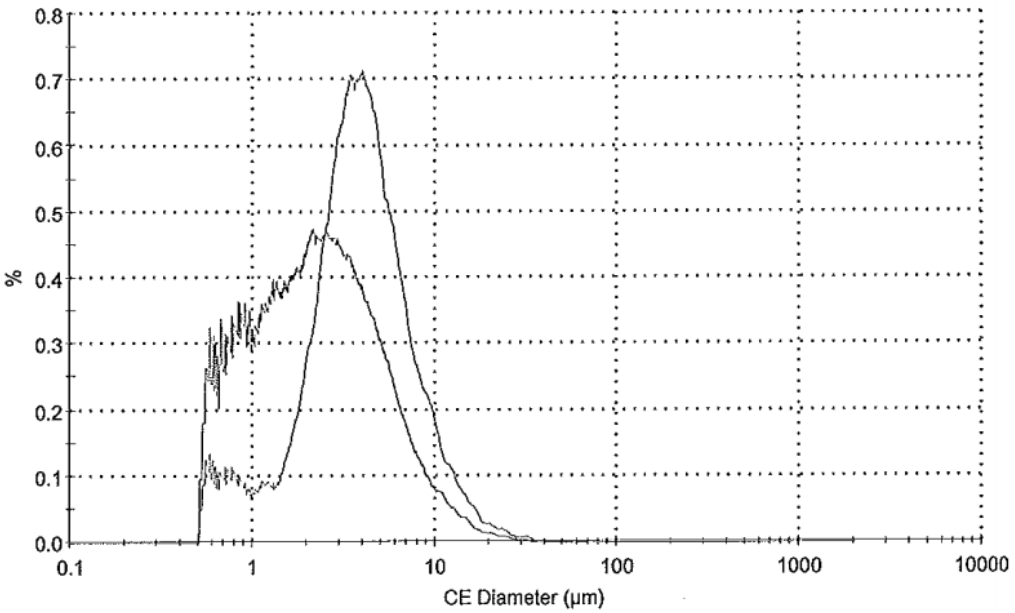


Figura 9. Diámetro de partícula ceniza Termotasajero.

Lo anterior permite inferir que la muestra presenta una distribución granulométrica heterogénea. Estos tamaños confirman lo reportado en otros trabajos donde se encontró que las cenizas volantes tienen granulometría con tamaño de partícula inferior a 250 µm y que entre el 60% y el 90% son inferiores a 75 µm [55], [69].

En los POA, es importante tener en cuenta este rango de diámetros para prever el tipo de filtros y el tamaño de poro que se requiere cuando se desea recuperar o retirar la ceniza del agua a tratar.

3.1.2 Análisis por difracción de rayos X (XRD)

El patrón de difracción de rayos X (XRD) para la muestra de ceniza volante de Termotasajero se presenta en la figura 10. En esta se observa la presencia de fase cristalina y de fase vítrea o amorfa, esta última fase se infiere de la discontinuidad lineal y en la

curvatura de la base del patrón de difracción. El análisis cualitativo de fases hecho al patrón de XRD, reveló la presencia de las fases mineralógicas: Mullita, Cuarzo, Magnetita, Amorfo.

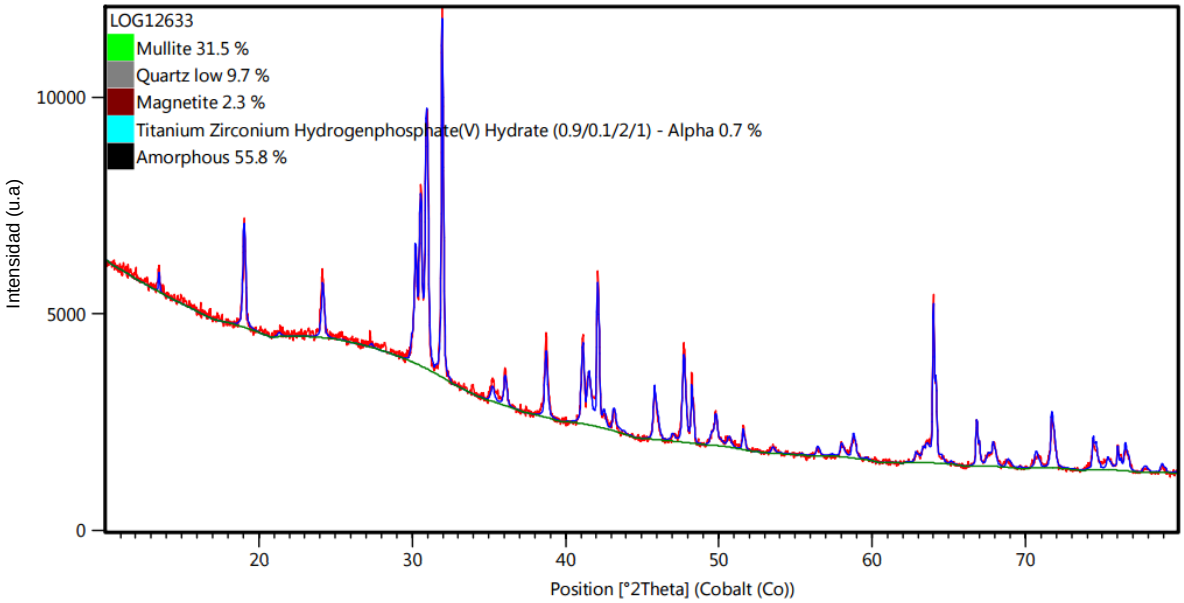


Figura 10. Patrón de difracción de rayos X (XRD) Ceniza Termotasajero

Al realizar un análisis cuantitativo de las fases minerales presentes en el patrón de difracción mediante el método de Rietveld, se determinó el porcentaje en peso de cada una de las fases mineralógicas halladas (Figura 11), y se encontró que la fase mayoritaria es la fase amorfa con 55,8%, seguida de la Mulita ($Al_{2.34}O_{4.83}Si_{0.66}$) con 31,5%, luego el Cuarzo (SiO_2) con 9,7%, la Magnetita (Fe_3O_4) con 2,3% y finalmente el Hidrogenfosfato (V) Hidrato (0.9/0.1/2/1) alfa de Titanio-Zirconio ($H_4O_9P_2Ti_{0.9}Zr_{0.09}$) con 0,7%.

El reporte completo se presenta en el Anexo F.

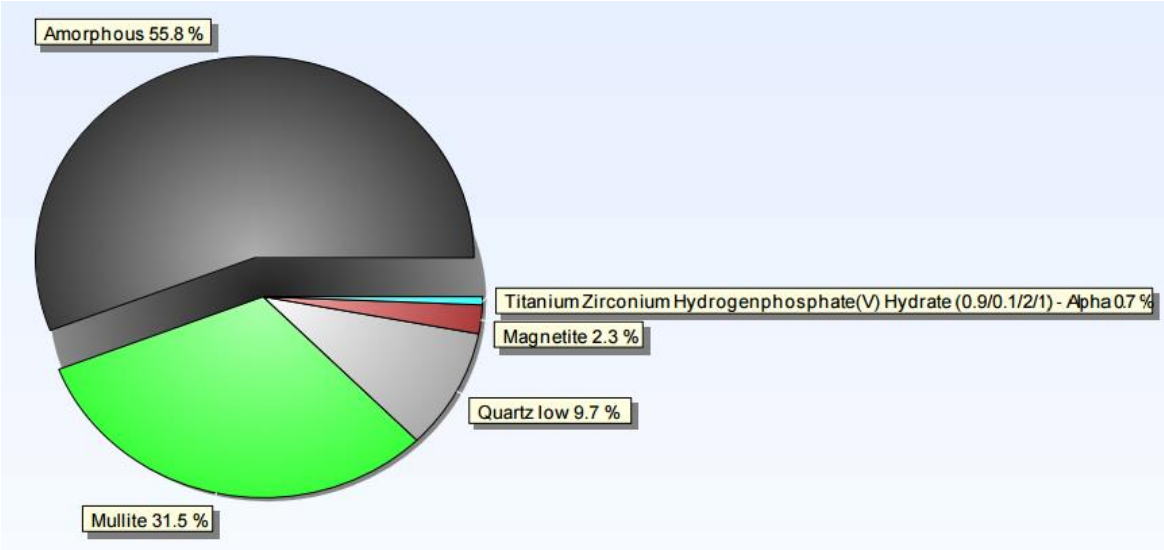


Figura 11. Porcentaje en peso de las fases mineralógicas de la ceniza Termotasajero.

3.1.3 Análisis por fluorescencia X (XRF)

La fluorescencia de rayos X (XRF) fue usada para determinar las cantidades tanto de hierro como de titanio presentes en la ceniza. La tabla 8 muestra los porcentajes obtenidos. El reporte completo se presenta en el Anexo G

Tabla 8. Caracterización por fluorescencia X.

Nombre	Compuesto	Composición (%)
Sílice	SiO_2	51,49
Titanio	TiO_2	1,08
Aluminio	Al_2O_3	26,37
Hierro	Fe_2O_3	9,37
Magnesio	MgO	0,32
Calcio	CaO	0,63
Potasio	K_2O	1,05
Fosforo	P_2O_5	0,13
Vanadio	V_2O_5	0,13
Cromo	Cr_2O_3	0,03
Zirconio	ZrO_2	0,03
Bario	BaO	0,14
Zinc	ZnO	0,04
Pérdidas	LOI	9,23

Como se observa, el contenido de hierro en forma de Fe_2O_3 es 9,37% mientras que el de titanio en forma de TiO_2 es 1,08%. Esto hace pensar que una vez la ceniza interviene en el proceso fotocatalítico prevalece el proceso Foto-Fenton sobre la fotocatálisis heterogénea por el dióxido de titanio. Sin embargo, para comprobar o descartar esta hipótesis se realizaron ensayos de decoloración con luz UVA y TiO_2 manteniendo el porcentaje que contiene la ceniza. Los resultados se presentan a continuación.

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE DECOLORACIÓN

Este procedimiento se realizó en 4 etapas, la primera consistió en evaluar la decoloración por el dióxido de titanio presente en la ceniza, la segunda en desarrollar todos ensayos propuestos por el software MiniTab para encontrar las mejores condiciones de decoloración, la tercera etapa fue una evaluación de la recuperación de la ceniza y finalmente la aplicación de las mejores condiciones de decoloración del pigmento a una muestra de agua residual industrial real.

3.2.1 Decoloración por dióxido de titanio

Para ver el efecto, se decoloró una solución de *Orange II* [0,05mM] utilizando UV/H_2O_2 y UV/H_2O_2 /TiO_2, es decir, fotocatálisis heterogénea con TiO_2.

El TiO_2 usado en estos ensayos fue tipo Degussa P-25, la cantidad utilizada se determinó con base en el porcentaje obtenido en el análisis de fluorescencia X de la ceniza (1,08 %). Dado que es un porcentaje bajo y para poder comparar con decoloraciones en las que se utilizó ceniza, el cálculo se hizo a partir de 1g/L que es la concentración máxima de ceniza usada en este trabajo. Por lo tanto la cantidad de TiO_2 utilizada fue 0,01 g/L.

Cuando se comparan los ensayos A y B, se observa que hay una mayor decoloración de la solución de *Orange II* cuando se utiliza TiO_2, caso B (Ver figura 12). La decoloración para el caso A fue de 18% en 120 min mientras que para el caso B fue 46% en el mismo tiempo. En ambos procesos hay formación de radicales hidroxilo, los cuales decoloran la molécula de *Orange II*, sin embargo con esta comparación se puede inferir que la formación de radicales hidroxilo es mayor en la fotocatálisis heterogénea por el TiO_2 que en el proceso UV/H_2O_2.

Al comparar los ensayos C y D, en los cuales solo se aumentó la cantidad de peróxido a [15 mM], la decoloración es similar.

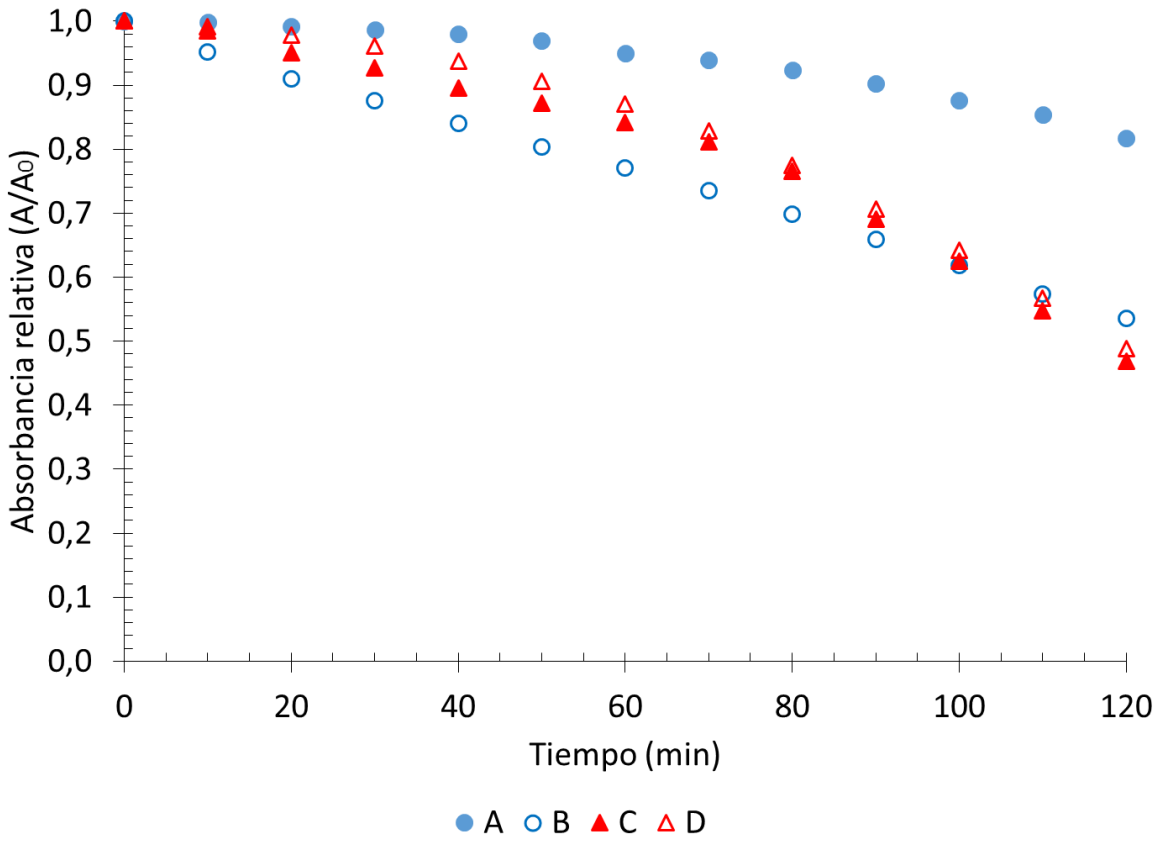


Figura 12. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM] en función del tiempo, usando: (A) H_2O_2=[5 mM] + Luz UVA; (B) H_2O_2=[5 mM] + Luz UVA + TiO_2=[0,01 g/L]; (C) H_2O_2=[15 mM] + Luz UVA; (D) H_2O_2=[15 mM] + Luz UVA + TiO_2=[0,01 g/L]; todos los ensayos a pH=3.

La decoloración para el caso C fue de 53% mientras que para el caso D fue de 51% en 120 min. Por ende, la formación de radicales hidroxilo es similar, tanto para el proceso UV/H_2O_2, como para el proceso de fotocatálisis heterogénea con TiO_2.

Finalmente, en la figura 13, se muestra el efecto que tiene la ceniza en la decoloración del *Orange II*.

Para los casos A y C en los que se usó Ceniza, se observa, que a partir del minuto 100 no hay más decoloración, esto se debe a que la ceniza permanece en suspensión, generando un valor de interferencia en la lectura de la absorbancia. Lo anterior se comprobó filtrando la muestra y midiendo la absorbancia de la solución filtrada cuya lectura en el espectrofotómetro fue 0 (100% de decoloración).

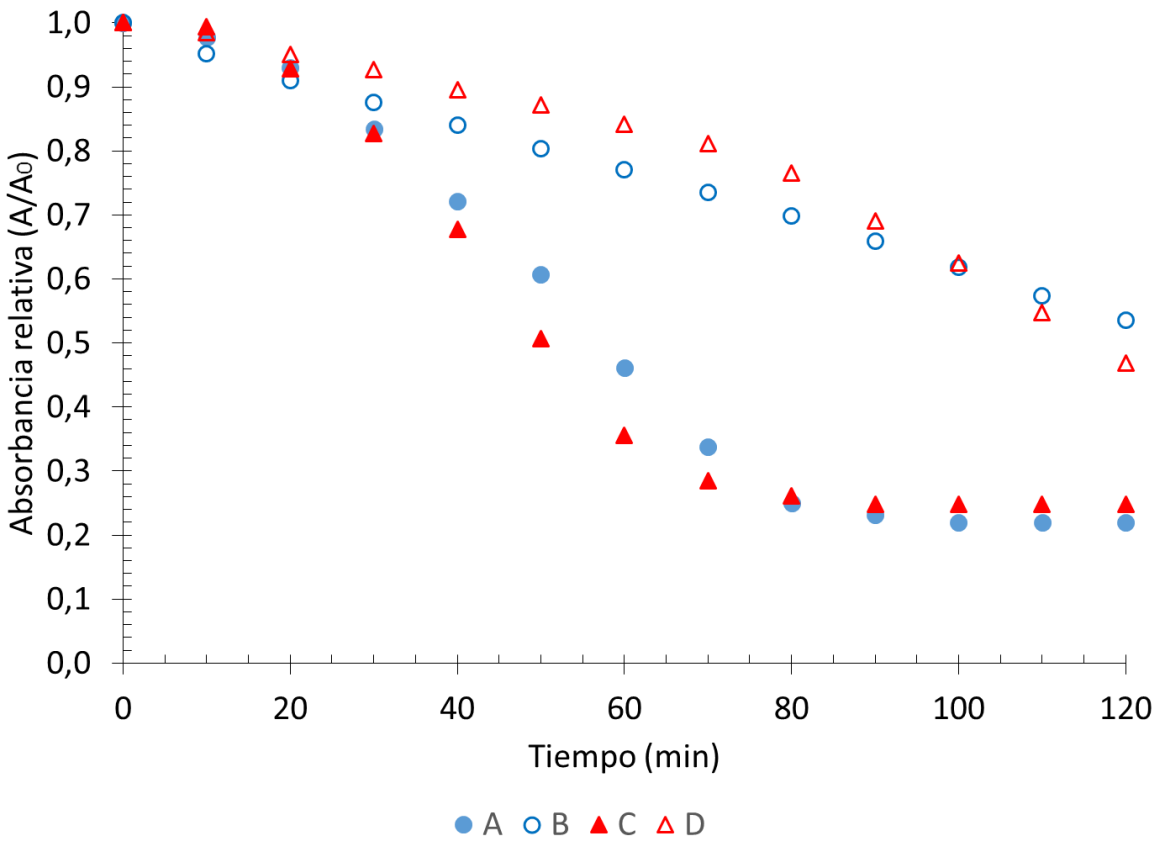


Figura 13. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM] en función del tiempo, usando: (A) Ceniza=[1,0 g/L] + H_2O_2=[5 mM]; (B) TiO_2=[0,01 g/L] + H_2O_2=[5 mM]; (C) Ceniza=[1,0 g/L] + H_2O_2=[15 mM]; (D) TiO_2=[0,01 g/L] + H_2O_2=[15 mM]; todos los ensayos con Luz UVA y pH=3.

Al comparar los casos A y B, es evidente que la decoloración es mayor y en menor tiempo para el caso A. Como ya se mencionó, la ceniza tiene 9,37% de óxido de hierro y solo 1,08% de Oxido de titanio y de acuerdo a la revisión bibliográfica (numeral 1.2.2.4), en el proceso Foto-Fenton hay formación de radicales hidroxilo, razón por la cual, se puede asegurar que cuando se usa ceniza predomina en proceso Foto-Fenton, sobre la fotocatálisis heterogénea del TiO_2.

Este efecto se mantiene pese a incrementar la concentración de H_2O_2 (Casos C y D), para el caso C (con ceniza) se alcanza 100 % de decoloración en 100 minutos de reacción, mientras que para el caso D (con TiO_2) la decoloración fue del 37 % en el mismo tiempo.

3.2.2 Decoloración diseño de experimentos

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los 18 experimentos, para mayor comprensión se dividió en 3 grupos de acuerdo a la concentración de *Orange II* a decolorar.

3.2.2.1 Decoloración Solución *Orange II* [0,1 mM]

El diseño de experimentos propuesto por el software MiniTab, estableció 3 ensayos con la solución de *Orange II* [0,1 mM] a decolorar. Los resultados se presentan en la figura 14.

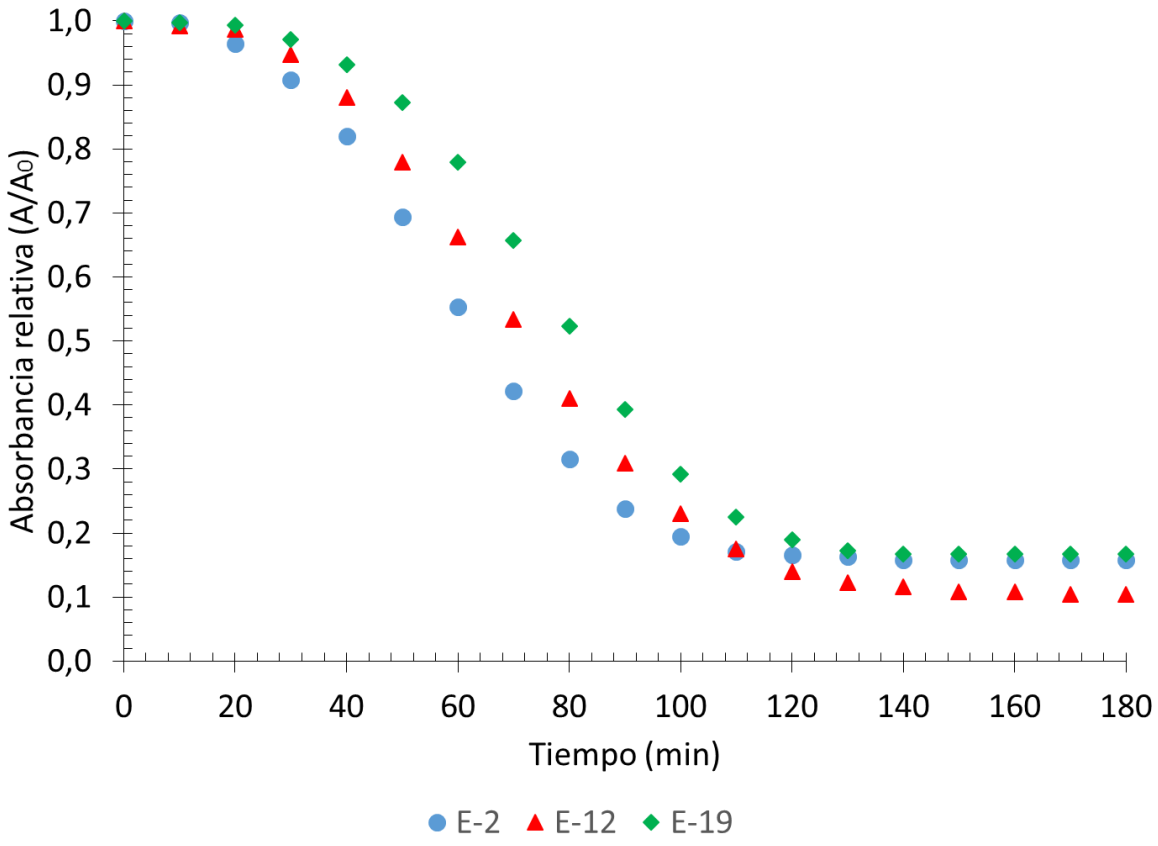


Figura 14. Decoloración de Solución Orange II [0,1 mM] en función del tiempo, usando: (E-2) Ceniza=[1,0 g/L] + H_2O_2=[10 mM]; (E-12) Ceniza=[0,5 g/L] + H_2O_2=[15 mM]; (E-19) Ceniza=[1,0 g/L] + H_2O_2=[15 mM]; todos los ensayos con Luz UVA y pH=3.

Como ya se explicó, la ceniza por su tamaño de partícula (0,54 a 67,85 µm), permanece en suspensión, lo que ocasiona que haya una interferencia en la lectura de la absorbancia, la cual se hace más evidente al final del ensayo. Luego de observar que la absorbancia no cambiaba en el tiempo, se filtraron las soluciones y se les midió la absorbancia obteniendo valor 0 en los 3 ensayos; la decoloración completa para los ensayos E-2, E-12, E-19 se alcanzó a los 140, 150 y 140 minutos respectivamente.

Al comparar los 3 ensayos, se observa que entre el minuto 40 y 90, la mejor decoloración se da para el experimento E-2, seguido de E-12 y E-19. Es muy prematuro concluir en este momento, pero si hay que tener en cuenta que entre más peróxido de hidrogeno se use (hasta el punto óptimo) mayor va a ser la decoloración y lo mismo para la ceniza, a mayor cantidad, mayor decoloración pero hasta un punto óptimo dado que entre mayor sea la cantidad de ceniza se genera un efecto de barrera en la solución el cual impide que la radiación llegue a toda la solución.

3.2.2.2 Decoloración Solución *Orange II* [0,05 mM]

Dado que el diseño de Box-Behnken tiene en cuenta los puntos centrales (valores intermedios de las variables) para su análisis estadístico, a continuación se presentan los 6 experimentos que representan esa condición.

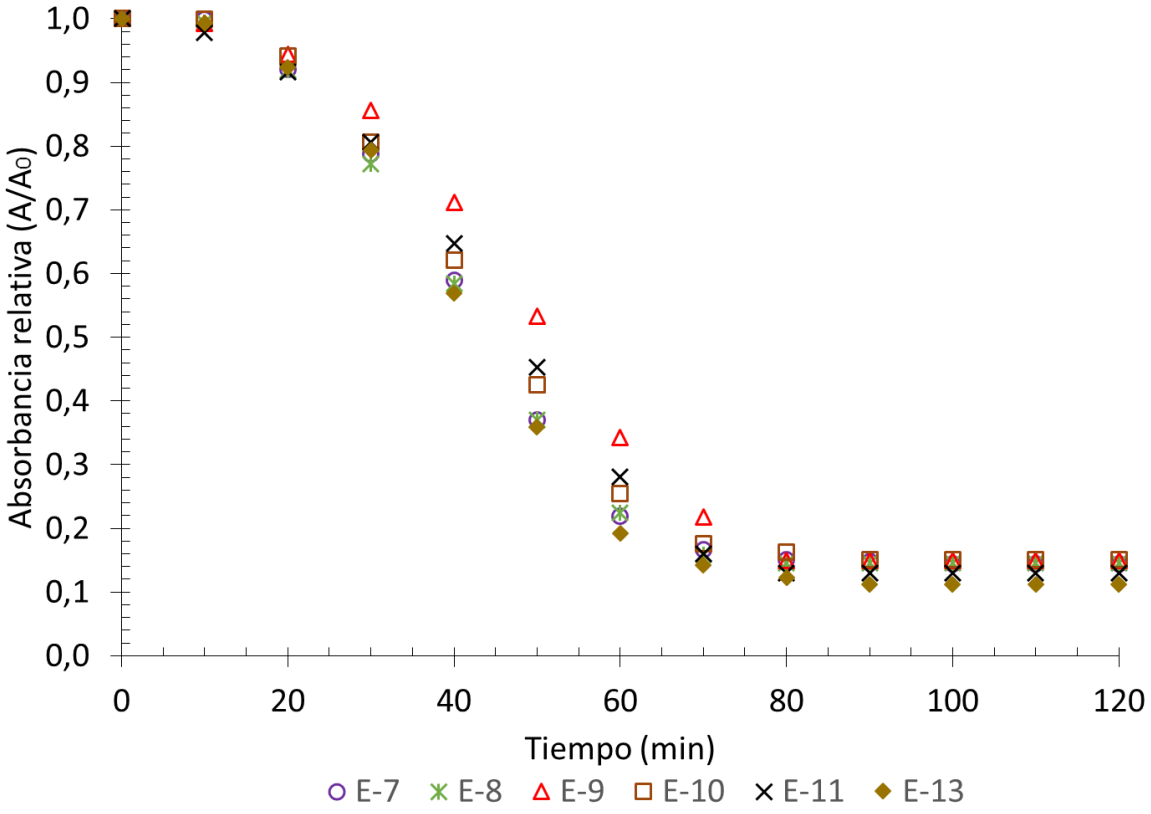


Figura 15. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM] en función del tiempo; todos los ensayos usando Ceniza=[0,5 g/L] + H_2O_2=[10 mM] + Luz UVA y pH=3.

En la figura 15 se observa una ligera variación de la absorbancia relativa entre el minuto 30 y 70 pese a que las condiciones son iguales. Esta variación puede asociarse a que

transcurridos los primeros minutos de reacción, cuando hay suficientes radicales hidroxilos decolorando las moléculas del pigmento, la distribución de partícula de la ceniza hace la diferencia en la lectura de la absorbancia, pero una vez se entra en la etapa final de decoloración el valor se estabiliza. Al mirar el minuto 90 en el cual se obtuvo el 100% de decoloración, se observa que el experimento E-13 tiene el menor valor de la absorbancia relativa así como en el periodo intermedio, mientras que el experimento E-9 tiene un valor mayor de absorbancia aun finalizada la decoloración.

Para efectos de análisis se tomó el experimento E-11 como el experimento representativo de los 6 anteriores y se comparó con los demás experimentos en los que se decoloró una solución de *Orange II* [0,05 mM]. Los resultados se presentan en la figura 16.

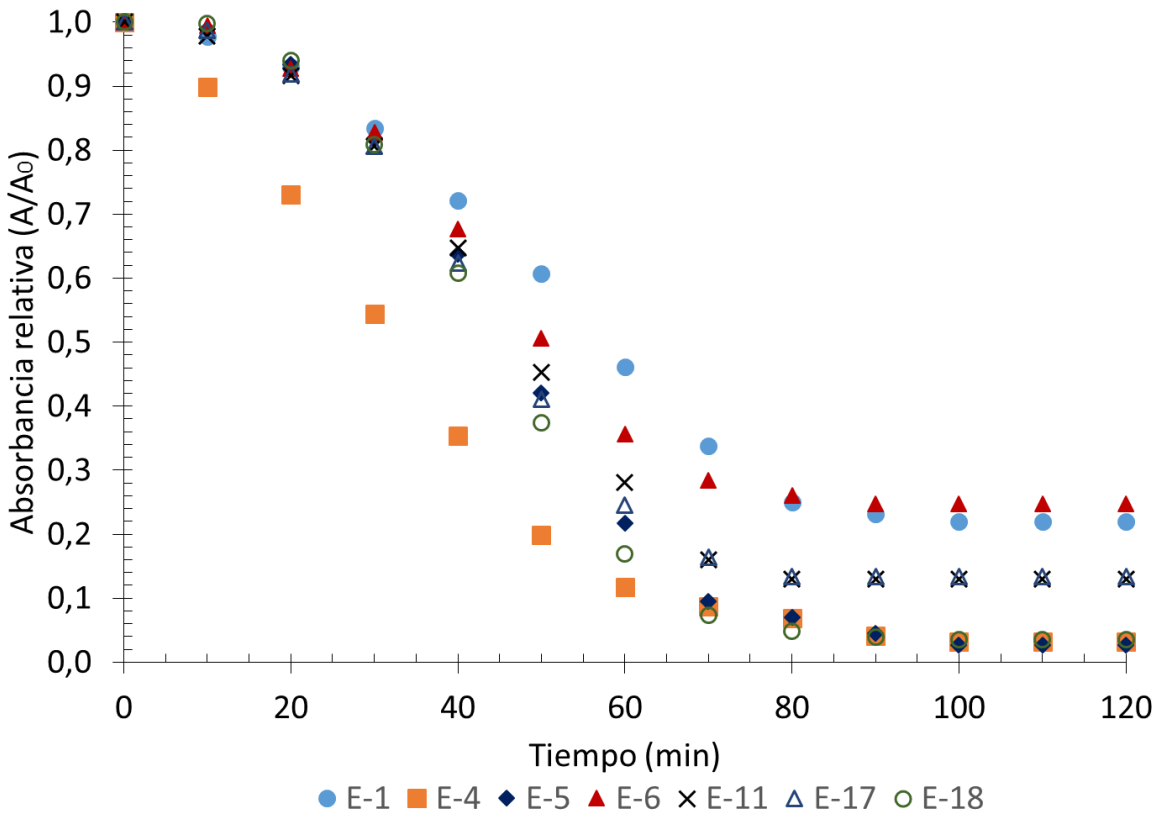


Figura 16. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM] en función del tiempo, usando: (E-1) Ceniza=[1,0 g/L] + H_2O_2=[5 mM]; (E-4) Ceniza=[0,2 g/L] + H_2O_2=[5 mM]; (E-5) Ceniza=[0,2 g/L] + H_2O_2=[15 mM]; (E-6) Ceniza=[1,0 g/L] + H_2O_2=[15 mM]; (E-11) Ceniza=[0,5 g/L] + H_2O_2=[10 mM]; (E-17) Ceniza=[0,5 g/L] + H_2O_2=[5 mM]; (E-18) Ceniza=[0,2 g/L] + H_2O_2=[10 mM]; todos los ensayos con Luz UVA y pH=3.

Se obtuvo 100 % de decoloración entre los 80 y 90 minutos de exposición. En la figura 16 se hace más evidente el efecto de interferencia por parte de la ceniza en la lectura de la absorbancia. Al comparar los experimentos E-1 (Ceniza=[1,0 g/L]) y E-4 (Ceniza=[0,2 g/L])

en los cuales se usó la misma cantidad de peróxido de hidrogeno, se observa que la absorbancia relativa es menor durante todo el experimento para E-4.

Por otra parte al comparar los ensayos E-4, E-5 y E-18 en los que se usó la misma cantidad de ceniza (0,2 g/L) pero diferentes concentraciones de H_2O_2 (5, 15 y 10 mM respectivamente), se observa que en el periodo intermedio de reacción, la mayor decoloración ocurre para el experimento E-4 con la menor concentración de H_2O_2 seguido de E-18 y E-5, pero al minuto 90 los 3 ensayos alcanzan el 100% de decoloración. Se puede concluir que NO es necesario usar altas concentraciones de peróxido y ceniza dado que el resultado final es el mismo si se utilizan concentraciones bajas. Lo anterior se puede corroborar comparando los ensayos E-1 y E-6 así como E-11 con E-17.

3.2.2.3 Decoloración Solución *Orange II* [0,03 mM]

Para esta concentración de *Orange II* [0,03 mM], se realizaron 4 experimentos los cuales se presentan en la figura 17.

Se logró decoloración del 100% a los 80 minutos de exposición. Se evidencia el efecto de interferencia de la ceniza en la lectura de la absorbancia que ya se ha descrito; y que se puede trabajar con cantidades bajas tanto de peróxido como de ceniza, lo que conlleva reducción de costos en el proceso fotoquímico.

En resumen, el tiempo para decolorar 100% las soluciones de *Orange II* [0,1 mM], [0,05 mM] y [0,03 mM] es 140, 90 y 80 minutos respectivamente.

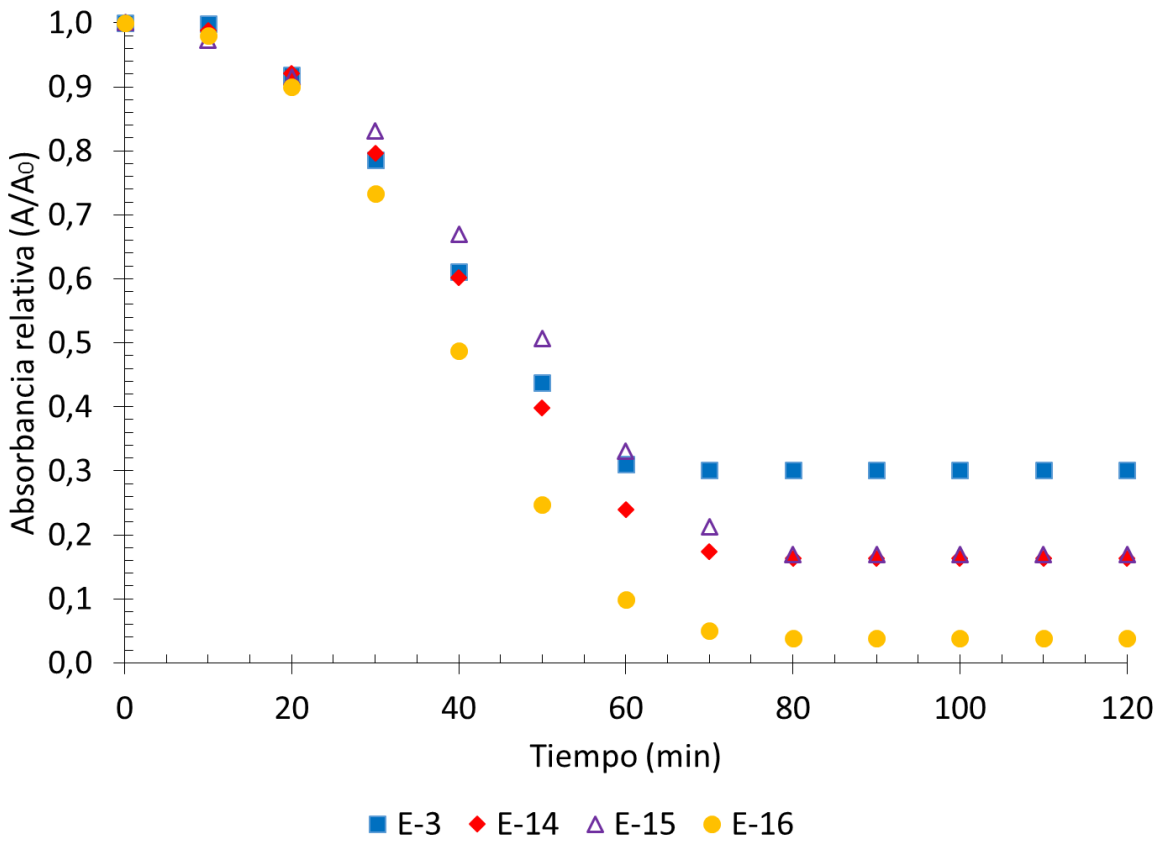


Figura 17. Decoloración de Solución Orange II [0,03 mM] en función del tiempo, usando: (E-3) Ceniza=[1,0 g/L] + H_2O_2=[10 mM]; (E-14) Ceniza=[0,5 g/L] + H_2O_2=[5 mM]; (E-15) Ceniza=[0,5 g/L] + H_2O_2=[15 mM]; (E-16) Ceniza=[0,2 g/L] + H_2O_2=[10 mM]; todos los ensayos con Luz UVA y pH=3.

3.2.2.4 Modelo Cinético - Ecuación de Fermi´s

Un modelo cinético que tiene buen ajuste para estas decoloraciones (curvas tipo sigmoidal- Ver figuras 14, 15, 16 y 17) es el representado por la ecuación de Fermi´s [70]. Con esta ecuación se determinó la velocidad de reacción para cada experimento y con estos resultados se realizó el análisis en el software MiniTab. El procedimiento detallado se explica en el Anexo H.

La ecuación de Fermi´s está representada por:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{1}{1 + exp[k(t - t*)]}$$

Donde:

A/A_0 = Absorbancia relativa

k = Constante de velocidad de primer orden (h^{-1})

t = Tiempo de decoloración (h)

t^* = Tiempo de transición (h)

La tabla 9 muestra la velocidad de decoloración (k) y los coeficientes R^2 obtenidos con la ecuación de Fermi´s para cada ensayo. Por otra parte, en las figuras 18, 19, 20 y 21 se presentan los datos experimentales junto con el modelo obtenido.

Tabla 9. Velocidad de decoloración y Coeficiente R^2 obtenido con la Ecuación de Fermi´s.

Ensayo	*Orange II* [mM]	Ceniza [g/L]	H_2O_2 [mM]	k (h^{-1})	R^2
E-1	0,05	1	5	3,0146	0,976
E-2	0,1	1	10	2,7594	0,943
E-3	0,03	1	10	4,0013	0,978
E-4	0,05	0,2	5	4,8824	0,989
E-5	0,05	0,2	15	5,5621	0,997
E-6	0,05	1	15	3,3003	0,961
E-7	0,05	0,5	10	4,4284	0,952
E-8	0,05	0,5	10	4,7977	0,985
E-9	0,05	0,5	10	4,5697	0,996
E-10	0,05	0,5	10	4,4268	0,972
E-11	0,05	0,5	10	4,6553	0,996
E-12	0,1	0,5	15	2,8736	0,973
E-13	0,05	0,5	10	5,0627	0,979
E-14	0,03	0,5	5	4,6415	0,984
E-15	0,03	0,5	15	4,2260	0,995
E-16	0,03	0,2	10	6,4794	0,998
E-17	0,05	0,5	5	4,8037	0,991
E-18	0,05	0,2	10	6,0903	0,997
E-19	0,1	1	15	2,8620	0,973

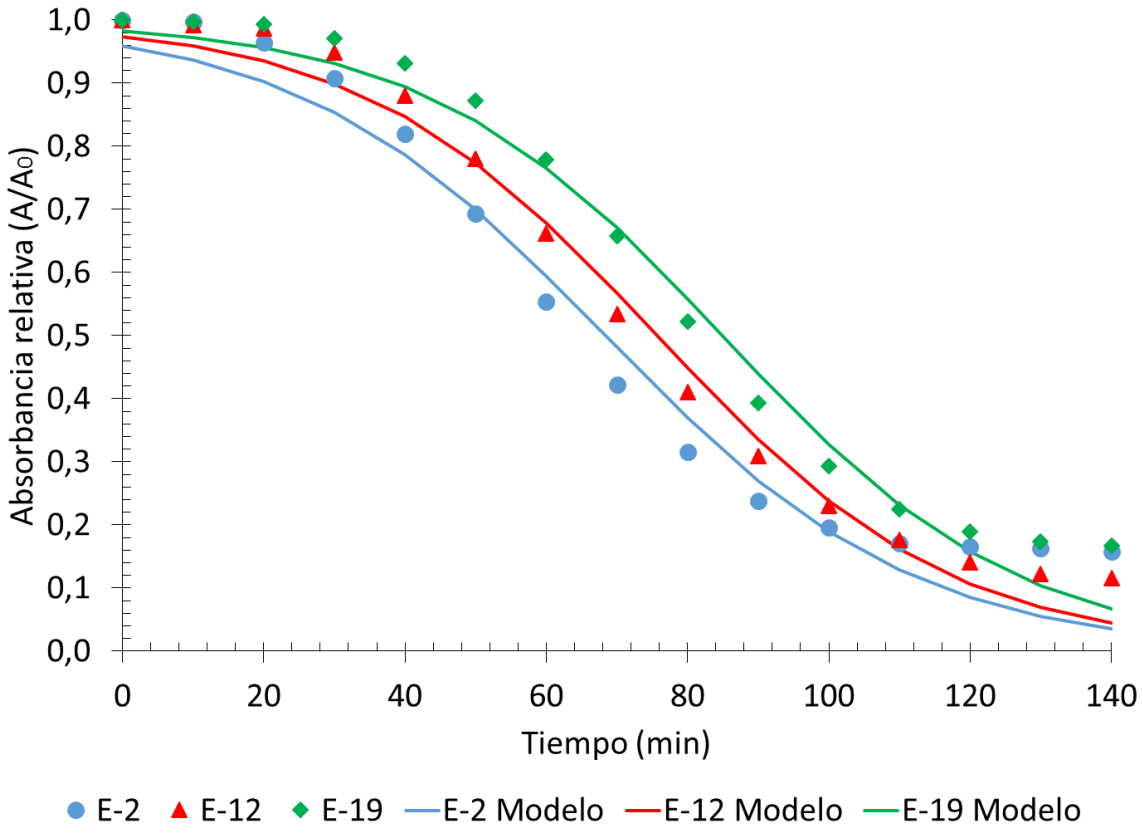


Figura 18. Decoloración de Solución Orange II [0,1 mM] en función del tiempo, usando: (E-2) Ceniza=[1,0 g/L] + H_2O_2=[10 mM]; (E-12) Ceniza=[0,5 g/L] + H_2O_2=[15 mM]; (E-19) Ceniza=[1,0 g/L] + H_2O_2=[15 mM]; todos los ensayos con Luz UVA y pH=3.

Para estos ensayos, el modelo presenta los menores ajustes y esto se debe a que tienen las mayores cantidades de ceniza, como ya se ha mencionado, la ceniza, por su tamaño de partícula permanece en suspensión generando un efecto de interferencia en la lectura de la absorbancia, cabe recordar que al minuto 140 se logró 100% de la decoloración.

El ajuste mejora cuando se disminuye la cantidad de ceniza, como se observa en la figuras 19, 20 y 21 así como en la tabla 9.

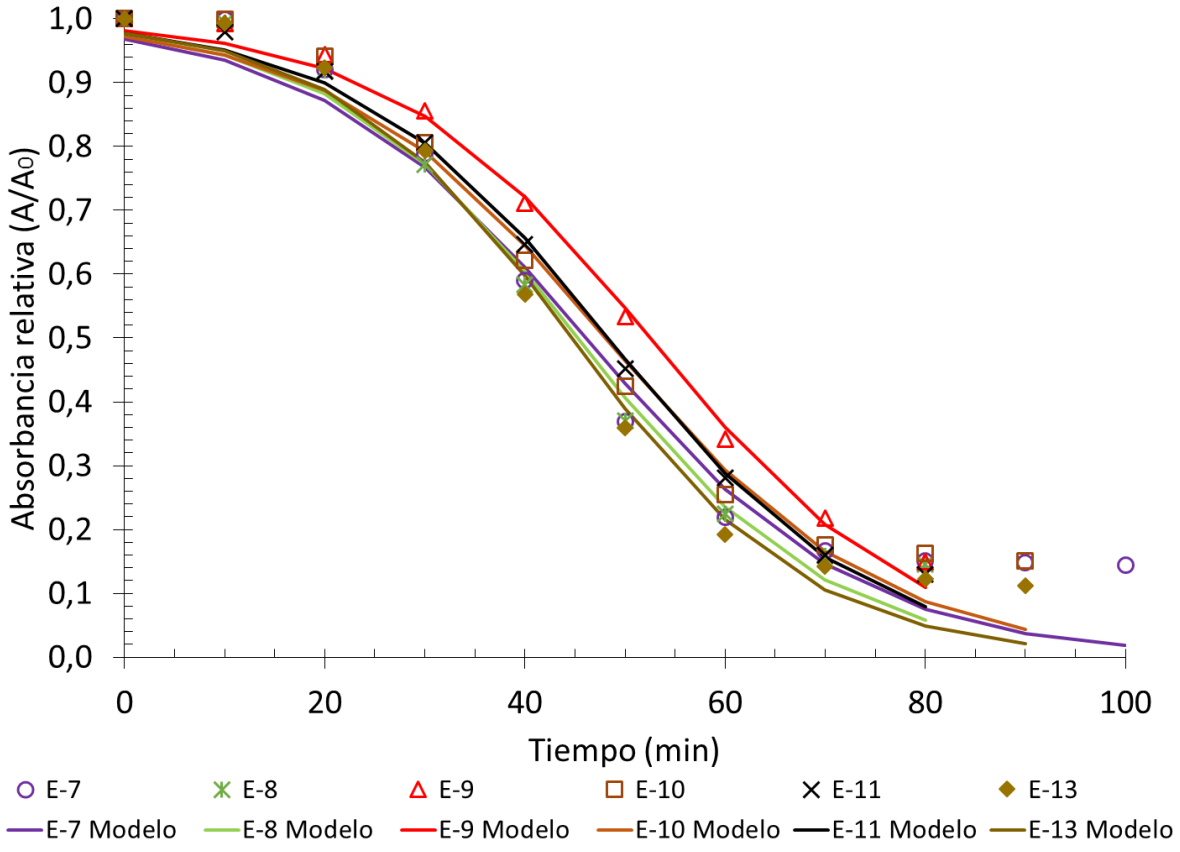


Figura 19. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM] en función del tiempo; todos los ensayos usando Ceniza=[0,5 g/L] + H_2O_2=[10 mM] + Luz UVA y pH=3.

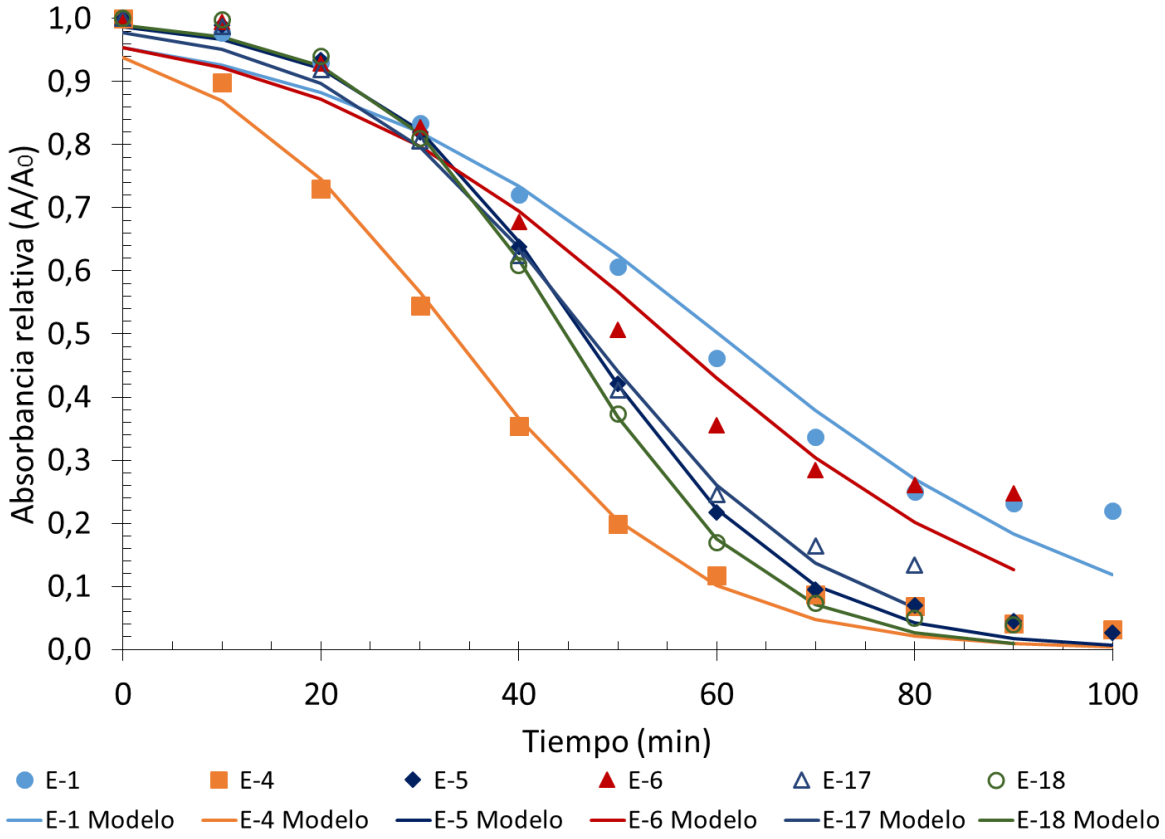


Figura 20. Decoloración de Solución Orange II [0,05 mM] en función del tiempo, usando: (E-1) Ceniza=[1,0 g/L] + H_2O_2=[5 mM]; (E-4) Ceniza=[0,2 g/L] + H_2O_2=[5 mM]; (E-5) Ceniza=[0,2 g/L] + H_2O_2=[15 mM]; (E-6) Ceniza=[1,0 g/L] + H_2O_2=[15 mM]; (E-17) Ceniza=[0,5 g/L] + H_2O_2=[5 mM]; (E-18) Ceniza=[0,2 g/L] + H_2O_2=[10 mM]; todos los ensayos con Luz UVA y pH=3.

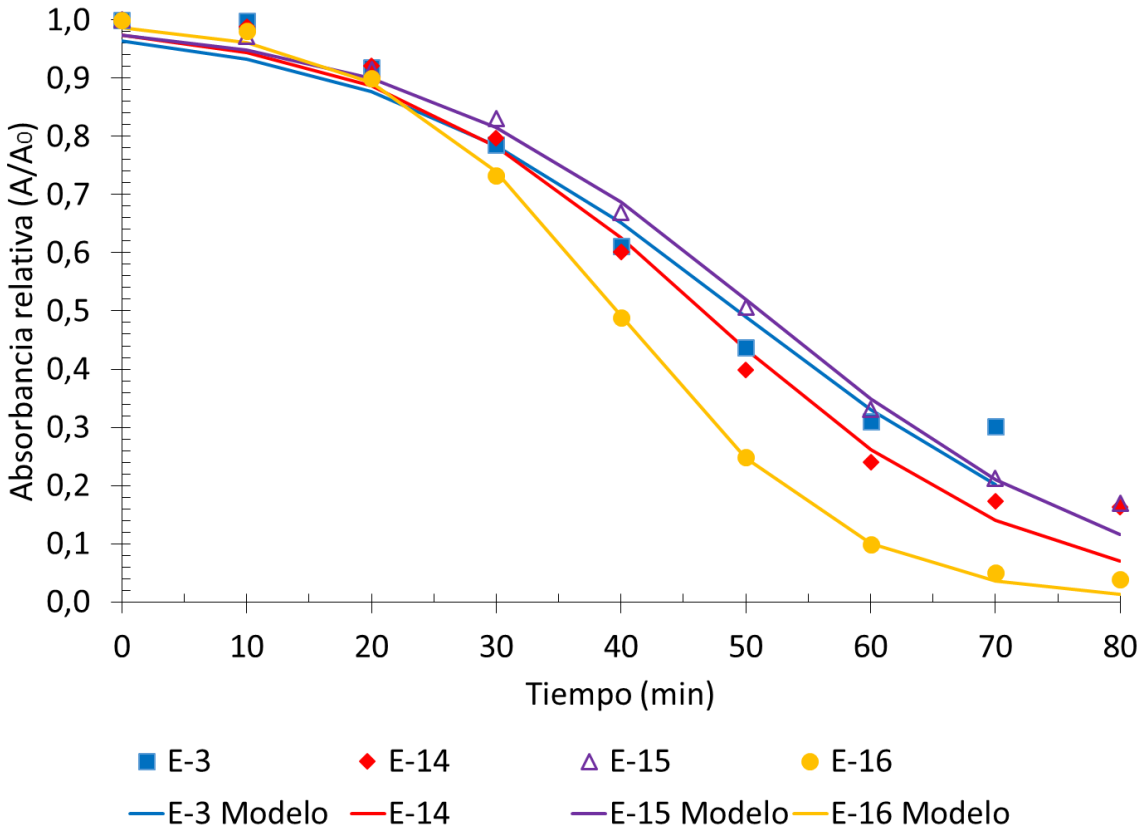


Figura 21. Decoloración de Solución Orange II [0,03 mM] en función del tiempo, usando: (E-3) Ceniza=[1,0 g/L] + H_2O_2=[10 mM]; (E-14) Ceniza=[0,5 g/L] + H_2O_2=[5 mM]; (E-15) Ceniza=[0,5 g/L] + H_2O_2=[15 mM]; (E-16) Ceniza=[0,2 g/L] + H_2O_2=[10 mM]; todos los ensayos con Luz UVA y pH=3.

3.2.2.5 Superficies de respuesta

Una vez obtenidas las velocidades de decoloración con la ecuación de Fermi´s se realizó el análisis en el software MiniTab, El modelo que representa este sistema de decoloración con este análisis y el procedimiento detallado de cómo se obtuvo, se explica en el Anexo H.

A continuación se presentan las superficies de respuesta obtenidas con el software MiniTab.

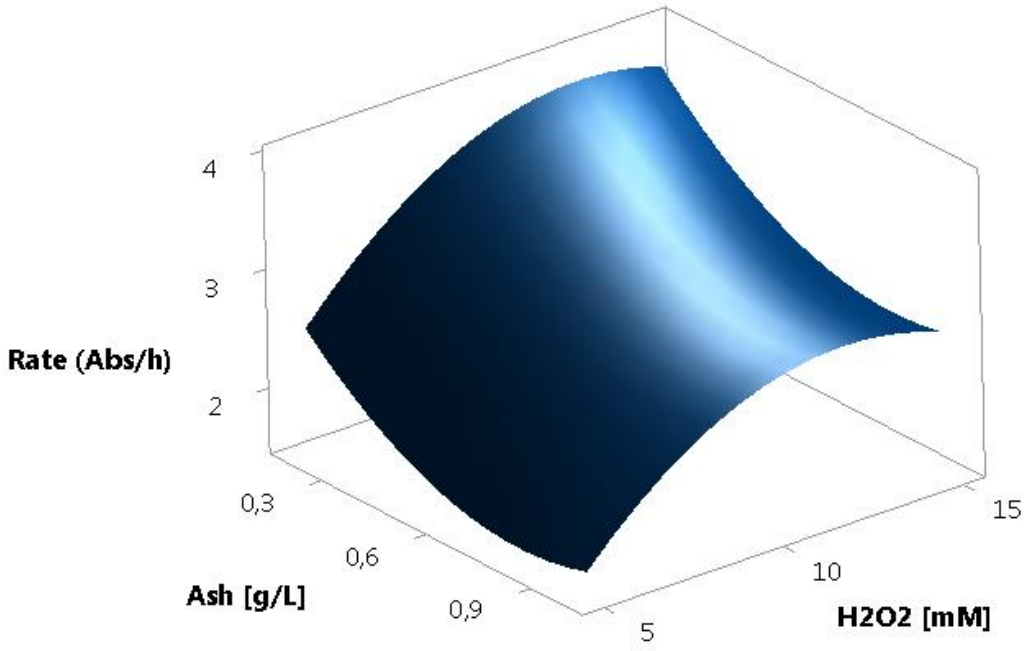


Figura 22. Superficie de respuesta Solución Orange II [0,1 mM].

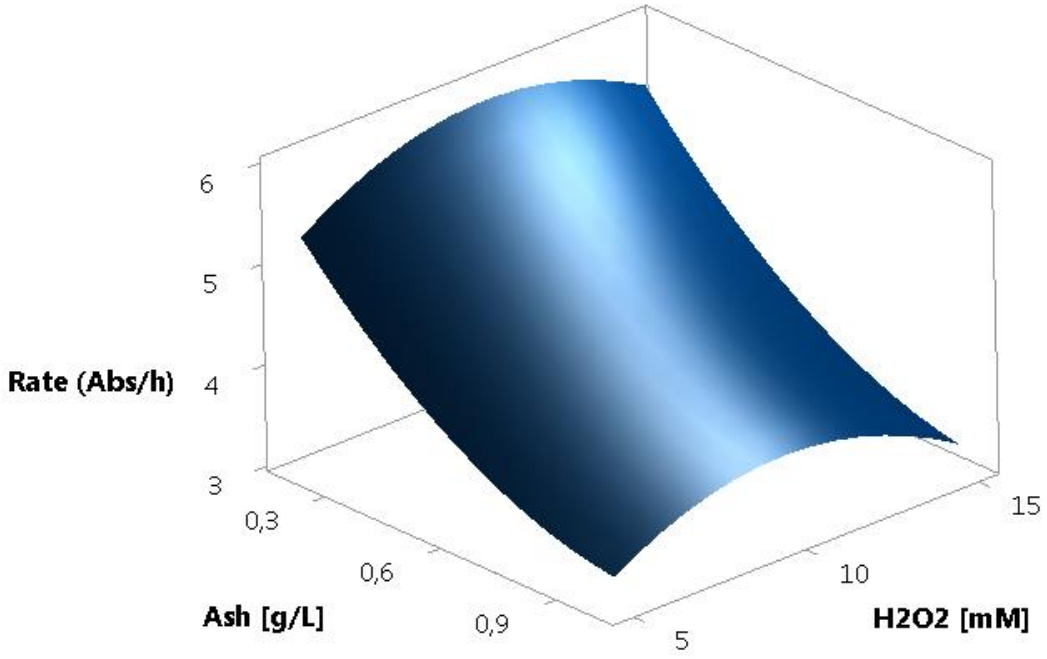


Figura 23. Superficie de respuesta Solución Orange II [0,05 mM].

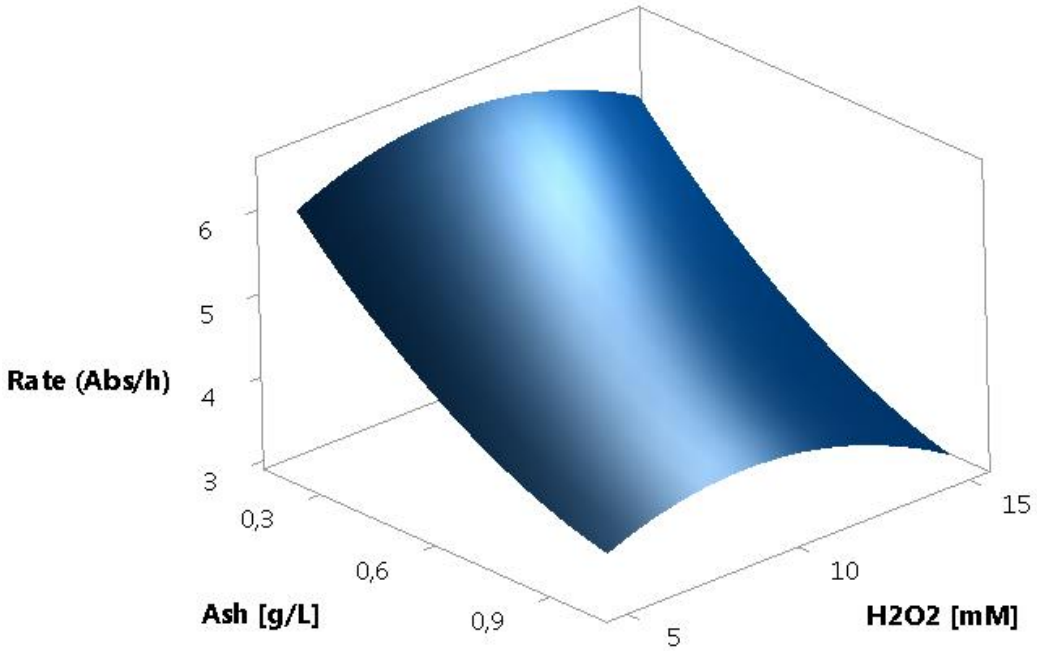


Figura 24. Superficie de respuesta Solución Orange II [0,03 mM].

El comportamiento de la superficie de respuesta es similar para las 3 soluciones de *Orange II [0,1 mM], [0,05 mM] y [0,03 mM] (Ver Figuras 22, 23 y 24)*, para los dos últimos casos se observa que los puntos máximos en los que la velocidad de decoloración es mayor, se obtienen a valores bajos de ceniza [0,2 g/L] y valores intermedios de peróxido de hidrogeno (alrededor de [10 mM]), para la solución [0,1 mM] esta condición requiere una concentración mayor de peróxido ([12,7 mM]).

En la tabla 10 se presentan las condiciones de proceso en las que se obtiene los puntos máximo y mínimo en función de la velocidad de decoloración.

Tabla 10. Condiciones de proceso para la decoloración de diferentes soluciones de Orange II.

Sln Orange II	Rate (Abs/h)	H_2O_2 [mM]	Ceniza [g/L]	
[0,03 mM]	6,43	9,4	0,2	Max
	3,09	15	1	Min
	5,99	5	0,2	Opción
[0,05 mM]	5,90	10,3	0,2	Max
	3,24	15	1	Min
	5,26	5	0,2	Opción
[0,1 mM]	3,80	12,7	0,2	Max
	1,58	5	0,8	Min
	2,51	5	0,2	Opción

Así mismo, se presenta una opción para cada solución de *Orange II*, en la que se obtienen las velocidades de decoloración a partir de los valores mínimos de las variables peróxido y ceniza.

Al evaluar el rango de las velocidades de decoloración para cada solución de *Orange II*, se observa que no es muy grande y teniendo en cuenta que para las diferentes condiciones de proceso se obtuvo 100% de decoloración en tiempos similares de reacción, no existe mayor beneficio en utilizar valores máximos tanto de ceniza como de peróxido. Por otra parte, la velocidad de decoloración disminuye a medida que aumenta la concentración de la solución de *Orange II*.

3.2.3 Recuperación de Ceniza

Estos ensayos consistieron en recuperar la ceniza tras alcanzar el 100% de decoloración y usarla nuevamente en otro ensayo para evaluar su potencial de decoloración. En todos ensayos se usó solución de *Orange II* [0,05 mM], concentración de ceniza [0,5 g/L] y concentración de H_2O_2 [5 mM]. En total se realizaron 13 ensayos los cuales permitieron reutilizar la ceniza en 3 ocasiones. La tabla 11 resume las cantidades de ceniza usadas y recuperadas.

La recuperación de la ceniza se realizó filtrando las soluciones en cada ensayo, luego el papel filtro de secó a 60 grados durante 2 horas y finalmente se recolectó la ceniza seca del papel de filtro.

Solo se pudo realizar 3 reutilizaciones debido a que los porcentajes de recuperación de ceniza oscilaron entre el 67 % y el 76 %.

Los resultados de los ensayos de decoloración con ceniza recuperada se presentan en la figura 25, allí se observa que hay una leve diferencia entre los ensayos, sin embargo como ya se ha argumentado, esto se debe al efecto de interferencia por parte de la ceniza en la lectura de la absorbancia. Estas diferencias son menores debido a que en la recuperación de la ceniza se pierden las partículas de menor tamaño que son las que más interfieren en la lectura de la absorbancia.

Tabla 11. Recuperación y Reutilización de ceniza.

Ensayo	Ceniza usada (mg)	Ceniza recuperada (mg)	Reutilización
1	50	35,5	Inicial
2	50	35,0	
3	50	36,5	
4	50	34,0	
5	50	38,0	
6	50	34,5	
Total Recuperado		**213,5**	
7	50	33,5	Primera
8	50	36,0	
9	50	37,5	
10	50	35,0	
Total Recuperado		**142,0**	
11	50	33,0	Segunda
12	50	36,0	
Total Recuperado		**69,0**	
13	50		Tercera

Para los ensayos con ceniza original, se obtuvo 100% de la decoloración entre los 80 y 90 minutos de reacción, mientras que para los ensayos con ceniza reutilizada el tiempo estuvo por encima de 90 minutos.

Por lo tanto, si se logra recuperar la ceniza, esta puede ser reutilizada en otros ensayos de decoloración sin perder su efectividad en el proceso fotocatalítico.

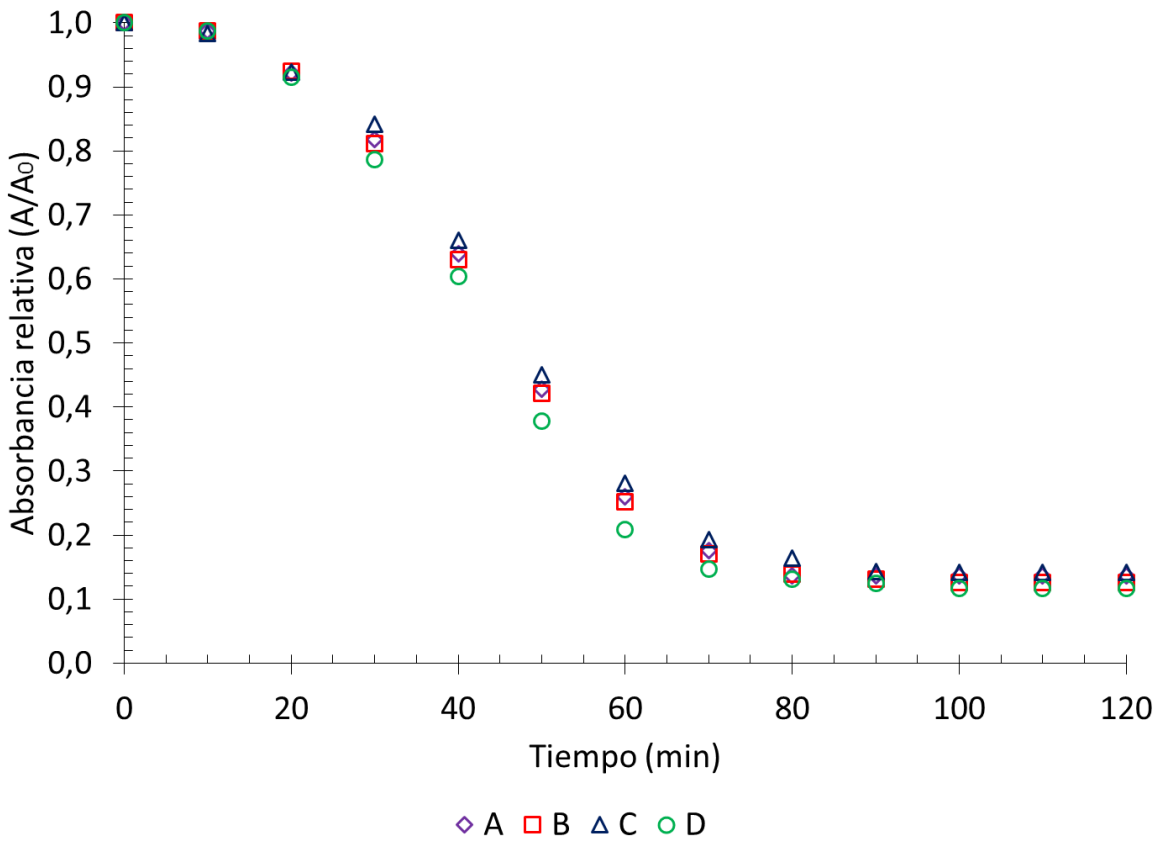


Figura 25. Reutilización de ceniza en la decoloración de la solución Orange II [0,05 mM], usando Ceniza=[0,5 g/L] + H_2O_2=[5 mM] + Luz UVA y pH=3 en los 4 ensayos; (A) Ceniza Original (B) Primera Reutilización de Ceniza; (C) Segunda Reutilización de Ceniza; (D) Tercera Reutilización de Ceniza.

3.2.4 Decoloración agua residual industrial real

El agua residual utilizada, proviene de un laboratorio clínico y contiene mezcla de colorantes derivados del trifenilmetano (Violeta cristal, Fuchsina básica y Fuchsina acida). Se decidió trabajar con este vertimiento dado que en simultanea dentro del grupo de investigación materiales, catálisis y medio ambiente de la universidad nacional se desarrollaron 2 trabajos adicionales en los que se decolora este vertimiento utilizando otros procesos de oxidación avanzada.

La tabla 12 presenta la caracterización físico-química del vertimiento.

Tabla 12. Caracterización agua residual proveniente de un laboratorio clínico.

Parámetro	Valor
DBO_5 (mg/L)	5200
DQO (mg/L)	27400
Fenoles (mg/L)	5,4
pH	6,8
SAAM (mg/L)	< 0,4
SST (mg/L)	242
Sulfuros (mg/L)	< 1,5
Temperatura °C	21

Al comparar la anterior caracterización con los valores máximos permitidos en la normatividad vigente en el país (Resolución 3957) (ver Tabla 2) para poder disponer este vertimiento, se observa que algunos parámetros como DBO_5, DQO y Fenoles no cumplen y se requiere un tratamiento para su disposición.

Para evaluar la decoloración de este vertimiento se mantuvo el seguimiento por medición de absorbancia. La resolución 631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible estable las 3 longitudes de onda a las cuales se debe medir la absorbancia para aguas residuales, estas longitudes son: 436 nm, 525 nm y 620 nm.

El espectrofotómetro utilizado para este trabajo permite medir absorbancia en longitudes de onda inferiores a 600 nm, por tal razón se seleccionó 525 nm como longitud de trabajo.

Dado que el vertimiento tiene una intensidad de color muy alta, se diluyó al 5% para que a dicha longitud de onda se pudiesen obtener valores de absorbancia.

La figura 26, muestra los ensayos que se realizaron con este vertimiento, el caso A (0,7 g/L de ceniza y H_2O_2 10 mM) corresponde a una equivalencia de las mejores condiciones de decoloración obtenidas en el trabajo de investigación “Decoloración fotocatalítica de aguas residuales de un laboratorio clínico usando ilmenita como catalizador” [71], sin embargo NO hubo decoloración en los 180 minutos de reacción. Al comparar este ensayo con el ensayo C en donde se usó menos cantidad de ceniza (0,2 g/L) y se mantuvo la concentración de H_2O_2, hubo 20 % de decoloración en 180 minutos, podemos inferir que en el caso A se generó un efecto de interferencia de la radiación por las partículas de ceniza y no se produjeron los radicales hidroxilo necesarios para realizar la decoloración de los compuestos presentes en el agua residual.

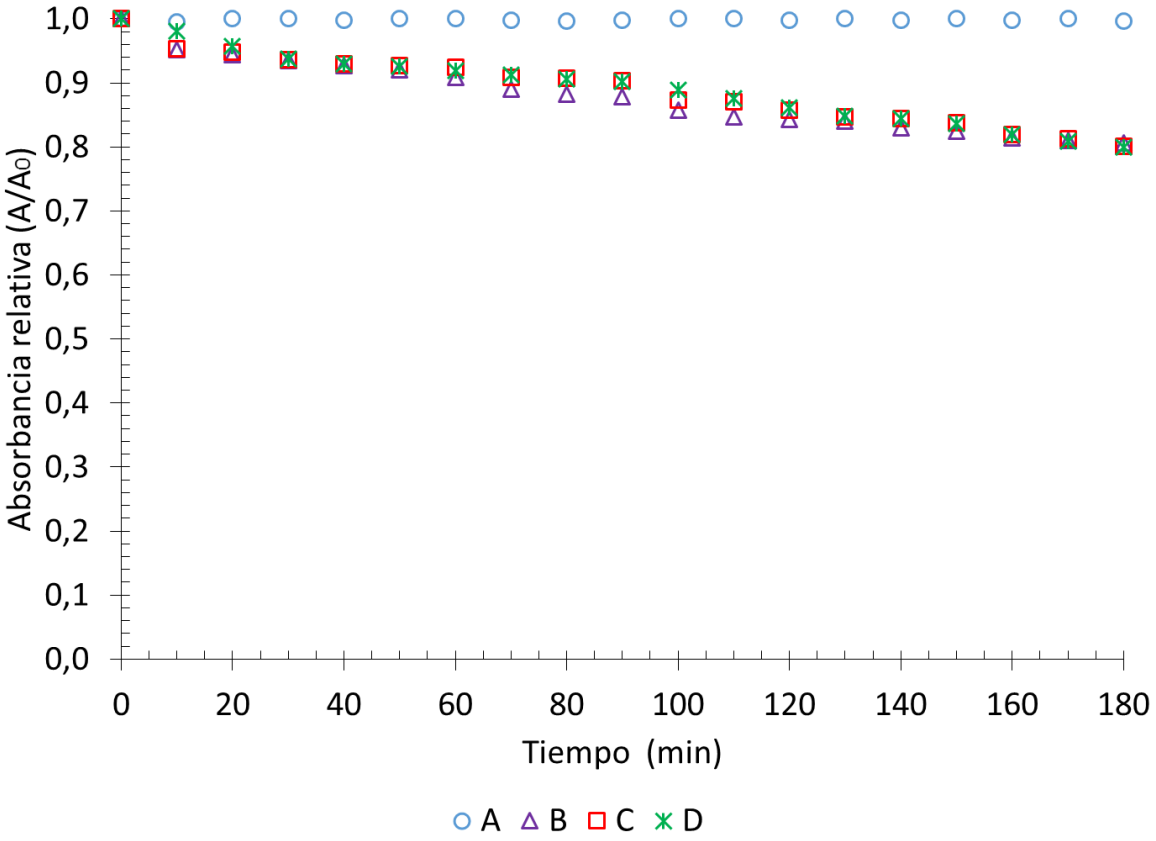


Figura 26. Decoloración de agua residual proveniente de laboratorio clínico en función del tiempo, usando: (A) Ceniza=[0,7 g/L] + H_2O_2=[10 mM]; (B) Ceniza=[0,2 g/L] + H_2O_2=[5 mM]; (C) Ceniza=[0,2 g/L] + H_2O_2=[10 mM]; (D) Ceniza=[0,2 g/L] + H_2O_2=[15 mM]; todos los ensayos con Luz UVA y pH=3.

Al comparar los ensayos B, C y D donde se varió la concentración de peróxido se concluye que NO hubo mayor benéfico dado que el porcentaje de decoloración es el mismo en los 180 minutos para los 3 ensayos.

El bajo porcentaje de decoloración obtenido en las 3 horas de reacción quizás se deba a que los compuestos presentes en esta agua residual son altamente resistentes a la decoloración y se requieren una mayor producción de radicales hidroxilo, que para este caso estarían limitados por el contenido de hierro y titanio presentes en la ceniza.

4. CONCLUSIONES

- Se realizó caracterización de la ceniza proveniente de la termoeléctrica Termotasajero mediante análisis morfológico, encontrando que la distribución de tamaño de partícula varía entre los 0,54 µm y 67,8 µm. El análisis por difracción de rayos X (XRD) determinó que la ceniza tiene 2,3% de Magnetita Fe_3O_4, mientras que el análisis por fluorescencia x (XRF) indicó que la ceniza tiene 9,37% de Fe_2O_3 y 1,08% de TiO_2.
- El contenido de TiO_2 presente en la ceniza contribuye a la formación de radicales hidroxilo cuando se combina con H_2O_2: 5 mM, pero a mayores concentraciones de peróxido su aporte no es significativo y prevalece el proceso UV/H_2O_2.
- La efectividad del proceso de decoloración cuando se utiliza ceniza volante se debe a su contenido de Fe_2O_3: 9,37 %.
- Se logró decolorar 100% la solución de *Orange II* a diferentes concentraciones usando ceniza, peróxido y luz UVA, el seguimiento de la decoloración se realizó mediante lectura de absorbancia.
- Se definieron variables óptimas para el proceso de decoloración de *Orange II*, siendo, H_2O_2: 10 mM y ceniza: 0,2 g/L a pH: 3.
- Se puede reutilizar ceniza en diferentes procesos de decoloración sin perder su efectividad en el tratamiento, al menos hasta el tercer re-uso.
- El porcentaje de decoloración del agua residual proveniente de un laboratorio clínico fue del 20% en 3 horas, por lo que no es viable utilizar la ceniza como catalizador en este caso.

5. RECOMENDACIONES

- Por su contenido de hierro y titanio la ceniza tiene un buen potencial para ser usada en procesos fotocatalíticos por lo cual se podría mejorar las propiedades de la ceniza sintetizando catalizadores y zeolitas.
- Evaluar este proceso fotoquímico con otro tipo de aguas residuales industriales.
- Realizar una evaluación a mayor escala, para determinar viabilidad de recuperación de la ceniza y su posterior re uso así como una evaluación económica frente a otros procesos de oxidación avanzada.

6. REFERENCIAS

[1] Agudelo A., Díaz I. “Recopilación de técnicas de recuperación de químicos residuales del agua de lavado de la maquinaria utilizada en los procesos litográficos de la industria gráfica”. Trabajo para obtener el título de Ingeniero Ambiental. Universidad de Medellín. Medellín-Antioquia, 2005.

[2] Cabral I., Penha S., Matos M., Santos A., Franco F., Pinheiro H. “Evaluation o fan integrated anerobic/aerobic SBR system for the treatment of wool dyeing effluents”. *Biodegradation*., vol 16, pp. 81-89, 2005.

[3] Wallace T. “Biological treatment of a synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing azo dye compounds”. Master thesis of science in Environmental Engineering. Virgina Polytechnic Institute and Virginia State University. USA, pp. 79, 2001.

[4] Razo F. et al. “Complete Biodegradation of the Azo Dye Azodisalicylate under Anaerobic Conditions”. *Enviromental Science Technology*., vol 31, pp. 2098-2103, 1997.

[5] Glaze W. “Drinking water treatment with ozone”. *Enviromental Science Technology*., vol 21 (3), pp. 224-230. 1987.

[6] Doménech X., Jardim W., Litter M. “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”. Buenos Aires, *CYTED*., pp. 22, 1998.

[7] Alfano O., Cabrera M., Cassano A. “Photocatalytic reactions involving Hydroxil radical attack”. *Journal of Catalysis*., vol 172 (2), pp. 370-379, 1997.

[8] Karale R., Manu B., Shrihari S. “Fenton and Photo-fenton Oxidation Processes for Degradation of 3-Aminopyridine from Water”. APCBEE Procedia, vol. 9, no. Icbee 2013, pp. 25–29, 2014.

[9] Ramirez J., Maldonado F., Perez F., Moreno C., Costa C., Madeira L. “Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts”. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 75, no. 3–4, pp. 312–323, 2007.

[10] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery”. Catalysis Today, vol. 53, no. 1, pp. 51–59, 1999.

[11] Hernández I. “Tratamiento fotocatalitico de aguas residuales utilizando TiO_2 como catalizador”. Propuesta Tesis Doctoral, Instituto tecnológico de Ciudad Madero, Tamaulipas, México, 2003.

[12] Dantas T., Mendonca V., José H., Rodrigues A., Moreira R. “Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe_2O_3/carbon”. Chemical Engineering Journal, vol. 118, no. 1-2, pp. 77–82, 2006.

[13] Neam M., Zaharia C., Catrinescu C., Yediler A., Macoveanu M., Kettrup A. “Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL”. Applied Catalysis B:Environmental, vol. 48, no. 4, pp. 287–294, 2004.

[14] Gemeay A., Mansour I., Rehab G., El-Sharkawy R., Zaki A. “Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine”. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, vol. 193, no. 1-2, pp. 109–120, 2003.

[15] Producción textil Colombiana. [En línea] 18 de Marzo de 2013. [Consultado el: 1 de Febrero de 2016.] http://produccintextilcolombiana.blogspot.com/2013/03/produccion-textil-colombiana.html.

[16] Corporación Tecnológica Empresarial, “Industria textil en Colombia”. Bogotá D.C, 2004.

[17] CEPIS-Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, “Prevención de la contaminación de la Industria Textil”. [En línea]. Agosto de 1995. [Consultado el: 2 de Febrero de 2016.] http://www.bvsde.paho.org/eswww/fulltext/epa/pcindtex/textil.html

[18] Fundes, “Guía de buenas prácticas para el sector textiles”. Bogotá D.C, 2001.

[19] Superintendencia de Sociedades, “Desempeño del sector textil, confección 2012-2014, informe”. Bogotá D.C, 2015.

[20] Superintendencia de Sociedades, “Desempeño del sector textil, confección 2008-2012, informe”. Bogotá D.C, 2013.

[21] Blanco J. “Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton”. Tesis Maestría en Ingeniería Ambiental, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España, 2009.

[22] Ramirez J., Duarte F., Martins F., Costa C., Madeira L. “Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton’s reagent: From batch to continuous reactor operation”. Chemical Engineering Journal., vol. 148, pp. 394–404, 2009.

[23] Sigma Aldrich, “Orange II sodium salt”. [En línea]. [Consultado el: 2 de Febrero de 2016.] http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/195235?lang=en&region=CO

[24] Ramirez J., Vicente M., Madeira L. “Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review”. Applied Catalysis B: Environmental., vol. 98, pp. 10–26, 2010.

[25] Feng J., Hu X., Yue P., Zhu H., Lu Q. “Degradation of azo-dye Orange II by a photoassisted Fenton reaction using a novel composite of iron oxide and silicate nanoparticles as a catalyst”. Industrial & enginneering chemistry research., vol. 42, no. 10, pp. 2058–2066, 2003.

[26] Hang-Qing Y., Zheng J., Zhang S. “TiO2-mediated photocatalytic degradation of Orange II with the presence of Mn^{2+} in solution”. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry., vol. 163, no. 3, pp. 311–316, 2004.

[27] Ramirez J., Costa C., Madeira L., Mata G., Vicente M., Rojas M., Lopez A., Martín R. “Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay”. Applied Catalysis B: Environmental., vol. 71, pp. 44–56, 2007.

[28] Litter M. “Tecnologías avanzadas de oxidación: Tecnologías Solares”. Comisión Nacional de Energía Atómica-UNSAM, Buenos Aires, Argentina, 2010.

[29] Cardona C., Díaz J, “Desarrollo de un reactor fotocatalítico y un catalizador para la disminución de material orgánico en aguas residuales”. Trabajo de Tesis para optar por el título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C, 2009.

[30] Litter M, “Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment”. The Handbook of Environmental Photochemistry Part II, Vol 2M, Springer, pp. 325-366, 2005.

[31] Domenech X., Jardim W., Litter M, “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”. In CYTED, Cap 1, La Plata, Argentina, 2001.

[32] Rivas J., Gimeno O., Beltran F, “Wastewater recycling: Application of ozone based treatments to secondary effluents”. Chemosphere., vol. 74, no. 6, pp. 854–859, 2009.

[33] Rice R., Netzer A, “Handbook of ozone technology and applications”. Ann Arbor Science Publishers, Michigan, vol. 1, 1982.

[34] Bernal J, “Tecnologías avanzadas de oxidación aplicadas en el tratamiento de aguas residuales”. Trabajo de Tesis para optar el título de Especialista en Ingeniería Ambiental y Sanitaria. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C, 2001.

[35] USP technologies, “Fentons reagent general chemistry using H_2O_2”. [En línea]. [Consultado el: 5 de Febrero de 2016.] http://www.h2o2.com/industrial/fentons-reagent.aspx?pid=143&name=General-Chemistry-of-Fenton-s-Reagent

[36] Adán C., Carbajo J., Bahamonde A., Martinez A, “Phenol photodegradation with oxygen and hydrogen peroxide over TiO_2 and Fe-doped TiO_2”. Catalysis Today., vol. 143, no. 3-4, pp. 247–252, 2009.

[37] Martínez E., López G, “Tratamiento químico de contaminantes orgánicos: el proceso Fenton”. Ingeniería química., no. 375, pp. 149–153, 2001.

[38] Martínez O, “Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada”. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria, España, 2008.

[39] Acosta J, “Oxidación electroquímica de aguas residuales”. EAE Editorial Académica Española. España, 2012.

[40] Aleboyeh A., Kasiri M., Aleboyeh H, “Influence of dyeing auxiliaries on AB74 dye degradation by UV/H_2O_2 process”. Journal of Environmental Management., vol. 113, pp. 426–431, 2012.

[41] Gil E., Cabrera M., Jaramillo S. “Foto-oxidacion del Sistema cromo hexavalente-4-clorofenol”. Revista Universidad EAFIT., vol. 39, no. 131, pp. 60–76, 2003.

[42] Gómez L., Urkiaga A., Gutiérrez M., De las Fuentes L. “Foto-oxidación de vertidos químicos”. Ingeniería Química, vol. 32, no 371, pp. 211-216, 2000.

[43] Adán M. “Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO_2 y Fe-TiO_2 para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar”. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España, 2008.

[44] Kazuya N., Akira F. “TiO2 photocatalysis: Design and applications”. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, vol. 13, no 3, pp. 169-189, 2012.

[45] Dharma J., Pisal A. “Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO_2 in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer”. Application Note. PerkinElmer Inc, Shelton, USA, 2009.

[46] Sánchez B. “Nuevo sistema de eliminación de compuestos tóxicos y corrosivos en aire generados en EDARs”. Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Madrid, España, 2009.

[47] Blanco J., Malato S. “Solar Detoxification”. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Almeira, España, 2003.

[48] Blanco J., Malato S., Estrada C., Bandala E., Gelover S., Leal T. “Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte”. En Eliminación de

Contaminantes por fotocatálisis heterogénea, Blesa M, Buenos Aires, Argentina: Red CYTED VIII-G, pp. 51-76, 2001.

[49] Candal R., Rodriguez J., Colon G., Gelover S., Santos E., González A., Blesa M. “Materiales para fotocatálisis y electrofotocatálisis”. En Eliminación de Contaminantes por fotocatálisis heterogénea, Blesa M, Buenos Aires, Argentina: Red CYTED VIII-G, pp. 143-163, 2001.

[50] Herrmann J. “Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatálisis heterogénea”. En Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Solar Safe Water, Cap. 10, pp. 153-170, 2005.

[51] Olarte A., Pulido D. “Evaluación a nivel laboratorio de un sistema de oxidación”. Trabajo de Tesis para optar por el título de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, Universidad de la Salle, Bogotá D.C, 2010.

[52] Kos L., Perkowski J., Bzdon S. “Application of Photocatalytic Oxidation in the Presence of TiO2 in Small Sewage Treatment Plants”. Separation Science and Technology, vol. 42, no 2, pp. 1553-1563, 2007.

[53] Wang N., Zheng T., Zhang G., Wang P. “A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment”. Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 4, pp. 762-787, 2016.

[54] Ruiz J., Alonso C., Cambronero L., Corpas F., Alonso M., Moraño A. “Aprovechamiento de las cenizas volantes, clase F, de centrales térmicas para la fabricación de materiales cerámicos”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio, vol. 39, no. 3, pp. 229-231, 2000.

[55] Peña G., Ortega L. “Caracterización morfológica y estructural de polvos de cenizas volantes”. Ingeniería, Investigación y Desarrollo I^2+D, vol. 14, no. 2, pp. 14-19, 2014.

[56] Visa M., Duta A. “Methyl-orange and cadmium simultaneous removal using fly ash and photo-Fenton systems”. Journal of Hazardous Materials, vol. 244-245, pp. 773-779, 2013.

[57] Ahmaruzzaman M. “A review on the utilization of fly ash”. Progress in Energy and Combustion Science, vol. 36, no. 3, pp. 327-363, 2010.

[58] Zhang Y., Liu L. “Fly ash-based geopolymer as a novel photocatalyst for degradation of dye from wastewater”. Particuology, vol. 11, pp. 353-358, 2013.

[59] Yagub M., Sen T., Afroze S., Ang H. “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review”. Advance in Colloid and Interfase Science, vol. 209, pp. 172-184, 2014.

[60] Visa M. “Tailoring fly ash activated with bentonite as adsorbent for complex wastewater treatment”. Applied Surface Science, vol. 263, pp. 753-762, 2012.

[61] Wang S., Peng Y. “Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment”. Chemical Engineering Journal, vol. 156, pp. 11-24, 2010.

[62] Jha B., Singh D. “A three step process for purification of fly ash zeolites by hydrothermal treatment”. Applied Clay Science, vol. 90, pp. 122-129, 2014.

[63] Blissett R., Rowson N. “A review of the multi-component utilization of coal fly ash”. Fuel, vol. 97, pp. 1-23, 2012.

[64] Visa M., Andronic L., Duta A. “Fly ash-TiO_2 nanocomposite material for multi-pollutants wastewater treatment”. Journal of Environmental Management, vol. 150, pp. 336-343, 2015.

[65] Wang S., Boyjoo Y., Choueib A., Zhu Z. “Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud”. Water Research, vol. 39, no. 1, pp. 129-138, 2005.

[66] Chen Q., Wu P., Li Y., Zhu N., Dang Z. “Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation”. Journal of Hazardous Materials, vol. 168, no. 2-3, pp. 901–908, 2009.

[67] Silva A., Ramirez J., Söylemez U., Madeira L. “A lumped kinetic model based on the Fermi's equation applied to the catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of Acid Orange 7”. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 121-122, pp. 10–19, 2012.

[68] Diseño Box-Behnken. [En línea]. [Consultado el: 5 de febrero de 2016.] http://support.minitab.com/es-mx/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/doe/response-surface-designs/what-is-a-box-behnken-design/.

[69] Cabrera J., Cusens A. “The use of PFA in concrete”. En Proceedings of international symposium, Department of Civil Engineering, University of Leeds, vol. 1, 1982.

[70] Ramirez J., Silva A., Vicente M., Costa C., Madeira L. “Degradation of Acid Orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: Kinetic study with the Fermi´s equation”. Applied Catalysis B: Environmental., vol. 101, pp. 197–205, 2011.

[71] Castañeda S, “Decoloración fotocatalítica de aguas residuales de un laboratorio clínico usando ilmenita como catalizador”. Trabajo de Tesis para optar por el título de Magister en Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C, 2016.

7. ANEXOS

ANEXO A. RESOLUCIÓN 3957 DE 2009

RESOLUCIÓN 3957 DE 2009

(Junio 19)

"Por la cual se establece la norma técnica, para el control y manejo de los vertimientos realizados a la red de alcantarillado público en el Distrito Capital".

EL SECRETARIO DISTRITAL DE AMBIENTE

En uso de sus facultades legales, en especial las conferidas por los artículos 65 y 66 de la Ley 99 de 1993, el artículo 10 del Acuerdo 19 de 1996, el Acuerdo 257 de 2006 y el Decreto 109 de 2009 y Decreto 175 de 2009 y

CONSIDERANDO:

Que el Decreto 1594 de 1984 "Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 09 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI - Parte III - Libro II y el Título III de la Parte III Libro I del Decreto 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos.", en su artículo 82 determina las normas que deben cumplir todos los vertimientos.

Que el Decreto 1594 artículo 74 parágrafo determina que las EMAR pueden exigir a los Usuarios, valores más restrictivos en el vertimiento, cuando se produzcan concentraciones en el cuerpo de agua receptor que excedan los criterios de calidad para el uso o usos asignados al recurso.

Que según lo establecido en los artículos 113 y 120 del Decreto 1594 de 1984, las personas naturales y jurídicas que recolecten, transporten y dispongan residuos líquidos, deberán cumplir con las normas de vertimiento y obtener el permiso correspondiente.

Que la Ley 99 de 1993, determina en su artículo 65 numeral 9, que son funciones del Distrito capital desarrollar programas de disposición, eliminación y reciclaje de residuos líquidos.

Que la Ley 99 de 1993, en su artículo 66 determina que los grandes centros urbanos tienen la responsabilidad de efectuar el control de los vertimientos.

Que el artículo 4º del Decreto Distrital 109 de 2009, determina que corresponde a la Secretaría Distrital de Ambiente orientar y liderar la formulación de políticas ambientales y de aprovechamiento sostenible de los recursos ambientales y del suelo.

Que el artículo 5º del Decreto Distrital 109 de 2009 establece las funciones de la Secretaria Distrital de Ambiente donde está el ejercer el control y vigilancia del cumplimiento de las normas de protección ambiental y manejo de recursos naturales, emprender las acciones

de policía que sean pertinentes al efecto, y en particular adelantar las investigaciones e imponer las sanciones que correspondan a quienes infrinjan dichas normas.

Que en el mismo artículo 5º del Decreto Distrital 109 de 2009 se establece como funciones el realizar el control de vertimientos y emisiones contaminantes, disposición de desechos sólidos y desechos o residuos peligrosos y de residuos tóxicos, dictar las medidas de corrección o mitigación de daños ambientales y complementar la acción de la Empresa de Acueducto y Alcantarillado de Bogotá - EAAB- para desarrollar proyectos de saneamiento y descontaminación, en coordinación con la Unidad Administrativa Especial de Servicios Públicos.

Que como consecuencia de lo anterior, la Secretaría Distrital de Ambiente tiene la facultad de expedir o tramitar las normas y reglamentos necesarios para prevenir, controlar y mitigar los impactos ambientales y preservar, administrar y conservar el medio ambiente y los recursos naturales en el Distrito Capital.

Que la Secretaría Distrital de Ambiente – SDA, con fundamento en el Decreto 1421 de 1993 – 7-12; Decreto 190 de 2004 – Plan de Ordenamiento Territorial – POT; y 456 de 2008 por medio del cual se adoptó el Plan de Gestión Ambiental del Distrito Capital, debe asumir la misión de proteger las áreas del suelo de protección, los recursos naturales renovables, y los demás elementos que conforman la Estructura Ecológica Principal, con el fin de prevenir y controlar los factores de deterioro ambiental, para garantizar su desarrollo sostenible, su conservación, restauración o sustitución y garantizar el derecho a un ambiente sano para los actuales habitantes y las generaciones futuras del Distrito Capital.

Que a fin de asegurar el interés colectivo a un medio ambiente sano y adecuadamente protegido y de garantizar el manejo armónico y la integridad del patrimonio natural de la Nación, el ejercicio de las funciones en materia ambiental por parte de las entidades territoriales se sujetará a los principios de armonía regional, gradación normativa y rigor subsidiario.

Que el Decreto 3100 de 2003 expedido por el Gobierno Nacional, mediante el cual el Ministerio del Medio Ambiente establece la regulación de tasas retributivas por la utilización directa o indirecta del agua como cuerpo receptor de residuos contaminantes.

Que el numeral 2 del artículo 10 del Estatuto General de Protección Ambiental del Distrito Capital (Acuerdo 19 de 1996), establece que la Autoridad Ambiental es la entidad competente para fijar los índices, factores, niveles o estándares permisibles de la calidad ambiental.

Que de conformidad con las normas citadas, la Secretaría Distrital de Ambiente – SDA, en observancia del Acuerdo 19 de 1996 y en lo concordante con el Decreto 1594 de 1984, deberá determinar los procedimientos, actuaciones técnicas o métodos destinados a prevenir, mitigar o compensar impactos ambientales generados por la ejecución y el desarrollo de proyectos, obras o actividades industriales, comerciales, de servicios o de cualquier otra naturaleza, dentro del perímetro urbano del Distrito Capital.

Que el acuerdo 332 de 2008 establece que los Usuarios del recurso hídrico del servicio público de alcantarillado que generen vertimientos líquidos de interés ambiental y sanitario o ambos, que excedan las concentraciones máximas establecidas por las autoridades ambientales y sanitarias, deberán efectuar, ante la SDA, la auto declaración de los mismos.

Que la Secretaría Distrital de Ambiente para determinar lo anterior, tendrá como base el análisis estadístico de la información obtenida mediante muestreos de los vertimientos sobre las corrientes principales que atraviesan la ciudad.

Que el Acuerdo 43 de la Corporación Autónoma regional CAR fija los objetivos de calidad del agua para la cuenca del río Bogotá a lograr el año 2020, estableciendo para la cuenca del río Bogotá sector Tibitoc- Soacha y sus afluentes un objetivo de calidad para aguas clasificadas como clase IV cuyos parámetros se resumen en la siguiente tabla.

PARAMETRO	**EXPRESADO COMO**	**VALOR MAS RESTRICTIVO (MAXIMO QUE SE PUEDE OBTENER)**
PARAMETROS ORGANICOS		
COLIFORMES TOTALES	NMP/100 Ml	20000
DBO_5	mg/L	50
PARAMETROS NUTRIENTES		
NITRITOS	mg/L	10
SOLIDOS		
SOLIDOS SUSPENDIDOS	mg/L	40
PARAMETROS DE INTERES SANITARIO		
ALUMINIO	mg/L	5
ARSENICO	CL 96/50	0,1
BERILIO	CL 96/50	0,1
BORO	mg/L	0,3-0,4
CADMIO	CL 96/50	0,01
CINC	CL 96/50	2
COBALTO	mg/L	0,05
COBRE	CL 96/50	0,2
CROMO (Cr^{+6})	mg/L	0,1
FLUOR	mg/L	1
HIERRO	mg/L	5
LITIO	mg/L	2,5
MANGANESO	mg/L	0,2
MERCURIO	mg/L	0,01
MOLIBDENO	mg/L	0,01
NIQUEL	mg/L	0,2
pH	unidades	4,5-9,0

PLOMO	mg/L	0,1
SALES	mg/L	3000
SELENIO	mg/L	0,02
VANADIO	mg/L	0,1

Fuente: Acuerdo CAR 43 de 2006

CL 9650 Denominase a la concentración de una sustancia, elemento o compuesto, solo o en combinación, que produce la muerte al cincuenta por ciento (50%) de los organismos sometidos a bioensayos en un periodo de noventa y seis (96) horas.

Que la Secretaría Distrital de Ambiente mediante convenio de cooperación No 045 de 2007 adelantó el estudio "Concentraciones de referencia para los vertimientos industriales realizados a la red de alcantarillado y de los vertimientos industriales y domésticos efectuados a cuerpos de agua de la ciudad".

Así mismo que la Secretaria Distrital de Ambiente adelanta el programa seguimiento a los vertimientos industriales y fuentes superficiales de la ciudad y opera la red de calidad hídrica de Bogotá, los cuales generan información del recurso hídrico de la ciudad para facilitar toma de decisiones.

Que por todo lo anterior, la Secretaría Distrital de Ambiente, en ejercicio de la función ambiental, establecida en cabeza de los Grandes Centros Urbanos, y de conformidad con los principios de armonía regional, gradación normativa y rigor subsidiario, contemplados en los artículos 63, 65 y 66 de la Ley 99 de 1993, establece la norma técnica para el control y manejo de los vertimientos realizados al sistema de alcantarillado público en Bogotá D.C., para efectos de salvaguardar las fuentes hídricas que conforman el sistema hídrico de la ciudad, garantizando así, un manejo armónico, sostenible e íntegro del patrimonio natural de la Nación.

En mérito de lo expuesto;

RESUELVE:

CAPITULO V

VERTIMIENTOS PERMITIDOS

Artículo 14º. Vertimientos permitidos. Se permitirá el vertimiento al alcantarillado destinado al transporte de aguas residuales o de aguas combinadas que cumpla las siguientes condiciones:

a) Aguas residuales domésticas.

b) Aguas residuales no domésticas que hayan registrado sus vertimientos y que la Secretaria Distrital de Ambiente - SDA haya determinado que no requieren permiso de vertimientos.

c) Aguas residuales de Usuarios sujetos al trámite del permiso de vertimientos, con permiso de vertimientos vigente.

Los vertimientos descritos anteriormente deberán presentar características físicas y químicas iguales o inferiores a los valores de referencia establecidos en las Tablas A y B, excepto en el caso del pH en cuyo caso los valores deberán encontrarse dentro del rango definido.

Valores de referencia para los vertimientos realizados a la red de alcantarillado.

Tabla A

Parámetro	Unidades	Valor
Aluminio Total	mg/L	10
Arsénico Total	mg/L	0,1
Bario Total	mg/L	5
Boro Total	mg/L	5
Cadmio Total	mg/L	0,02
Cianuro	mg/L	1
Cinc Total	mg/L	2
Cobre Total	mg/L	0,25
Compuestos Fenólicos	mg/L	0,2
Cromo Hexavalente	mg/L	0,5
Cromo Total	mg/L	1
Hidrocarburos Totales	mg/L	20
Hierro Total	mg/L	10
Litio Total	mg/L	10
Manganeso Total	mg/L	1
Mercurio Total	mg/L	0,02
Molibdeno Total	mg/L	10
Níquel Total	mg/L	0,5
Plata Total	mg/L	0,5
Plomo Total	mg/L	0,1
Selenio Total	mg/L	0,1
Sulfuros Totales	mg/L	5

Los valores de referencia para las sustancias de interés sanitario no citadas en la presente tabla serán tomados de conformidad con los parámetros y valores establecidos en el Decreto 1594 de 1984 o el que lo modifique o sustituya.

Tabla B

Parámetro	Unidades	Valor
Color	Unidades Pt-Co	50 unidades en dilución 1/20
DBO_5	mg/L	800
DQO	mg/L	1500
Grasas y Aceites	mg/L	100
pH	Unidades	5,0-9,0
Solidos Sedimentables	mg/L	2
Solidos Suspendidos Totales	mg/L	600
Temperatura	°C	30
Tensoactivos (SAAM)	mg/L	10

ANEXO B. RESOLUCIÓN 1074 DE 1997

RESOLUCIÓN 1074 DE 1997 (28 OCT 1997)

"por la cual se establecen estándares ambientales en materia de vertimientos"

EL DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO TÉCNICO ADMINISTRATIVO DEL MEDIO AMBIENTE - DAMA,

En uso de sus facultades legales, en especial las conferidas en el artículo 66 de la Ley 99 de 1993, el Decreto 673 de 1995 y el artículo 10 del Acuerdo 19 de 1996, y

CONSIDERANDO:

Que el Decreto 1594 de 1984, reglamenta los usos del agua y el manejo de los residuos líquidos.

Que todo vertimiento, además de las disposiciones contempladas en el artículo 82 del Decreto 1594 de 1984, deberá cumplir con las normas que sobre estos se establezcan.

Que según lo establecido en los artículos 113 y 120 del Decreto 1594 de 1984, las personas naturales y jurídicas que recolecten, transporten y dispongan residuos líquidos, deberán cumplir con las normas de vertimiento y obtener el permiso correspondiente.

Que el artículo primero del Decreto Distrital 673 de 1995, dispone: "EL DAMA es la autoridad ambiental dentro del perímetro urbano del Distrito Capital.

Que el numeral 4 del Decreto 673 de 1995, dispone: El DAMA podrá expedir o tramitar las normas reglamentos necesarios para prevenir, controlar y mitigar los impactos ambientales y preservar, administrar y conservar el medio ambiente y los recursos naturales en el Distrito Capital.

Que a fin de asegurar el interés colectivo de un medio ambiente sano y adecuadamente protegido y de garantizar el manejo armónico y la integridad del patrimonio natural de la Nación, el ejercicio de las funciones en materia ambiental por parte de las entidades territoriales se sujetará a los principios de armonía regional, gradación normativa y rigor subsidiario.

Que el Decreto Reglamentario 901 del 1 de abril de 1997 emanado por el Ministerio del Medio Ambiente establece la regulación de tasas retributivas por la utilización directa o indirecta del agua como cuerpo receptor de residuos contaminantes.

Que el numeral 2 del artículo 10 del Estatuto General de Protección Ambiental del Distrito Capital (Acuerdo 19 de 1996), establece que la Autoridad Ambiental es la entidad competente para fijar los índices, factores, niveles o estándares permisibles de la calidad ambiental.

Que de acuerdo al análisis estadístico de la información obtenida mediante muestreo continuos de los afluentes, para los diferentes sectores productivos localizados dentro del área de jurisdicción DAMA, se determinaron los estándares máximos permisibles rangos óptimos a vertir en la red matriz de alcantarillado público y en cuerpos de agua.

RESUELVE:

Artículo 1º.- A partir de la expedición de la presente providencia, quien vierta a la red de alcantarillado y/o a cuerpo de agua localizado en el área de jurisdicción del DAMA deberá registrar sus vertimientos ante este Departamento.

Parágrafo 1º.- El plazo concedido para realizar este registro no podrá ser superior a seis (6) meses contados a partir de la expedición de la presente Resolución.

Parágrafo 2º.- El usuario deberá diligenciar el Formulario Único de Registro de Vertimientos, el cual está disponible en las oficinas del DAMA.

Artículo 2º.- El DAMA podrá expedir el respectivo permiso de vertimientos con base en la evaluación y aprobación de la información allegada por los usuarios. Su vigencia será hasta de cinco años.

Artículo 3º.- Modificado por la Resolución del DAMA 1596 de 2001. Todo vertimiento de residuos líquidos a la red de alcantarillado público y/o a un cuerpo de agua, deberá cumplir con los estándares establecidos en la siguiente tabla:

Concentraciones máximas permisibles para vertir a un cuerpo de agua y/o red de alcantarillado público.

PARAMETRO	EXPRESADA COMO	NORMA (mg/L)
Arsénico	As (mg/L)	0,1
Bario	Ba (mg/L)	5
Cadmio	Cd (mg/L)	0,003
Carbamatos	Agente activo	0,1*
Cianuro	CN (mg/L)	1
Cinc	Zn (mg/L)	5
Cloroformo Extracto de Carbón	ECC (mg/L)	1
Cobre	Cu (mg/L)	0,25
Compuestos fenólicos	Fenol (mg/L)	0,2
Compuestos Organoclorados	Concentración de Agente Activo	0,05*
Compuestos Organofosforados	Concentración de Agente Activo	0,1*
Cromo hexavalente	Cr + 6 (mg/L)	0,5
Cromo total	Cr total (mg/L)	1
DBO_5	(mg/L)	1000

Dicloroetileno	Dicloroetileno	1
Difenil policlorados	Concentración de Agente Activo	N.D.**
DQO	(mg/L)	2000
Grasas y aceites	(mg/L)	100
Manganeso	Mn (mg/L)	0,02
Mercurio	Hg (mg/L)	0,02
Mercurio Orgánico	Hg (mg/L)	N.D.**
Níquel	Ni (mg/L)	0,2
pH	Unidades	5,0-9,0
Plata	Ag (mg/L)	0,5
Plomo	Pb (mg/L)	0,1
Selenio	Se (mg/L)	0,1
Solidos Sedimentables	SS (mg/L)	2
Solidos suspendidos Totales	SST (mg/L)	800
Sulfuro de carbono	Sulfuro de carbono (mg/L)	1
Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de carbono (mg/L)	1
Tricloroetileno	Tricloroetileno (mg/L)	1
Temperatura	Grados Centígrados (°C)	<30
Tensoactivos (SAAM)	(mg/L)	0,5

* Concentración de tóxico que produce la muerte del organismo.

** Se entenderá por valor No Detectable (N .D.) a la concentración de la sustancia que registra valores por debajo de los límites de detección empleando los métodos del manual Standard Methods for the Examination of Water andWastewater (Última Edición).

Parágrafo.- Se entenderá que los valores de los estándares establecidos en la tabla de este artículo son los máximos permisibles.

Artículo 4º.- Los parámetros muestreados deben ser representativos del vertimiento. El DAMA se reserva el derecho de aprobar la metodología del muestreo (Ubicación de las estaciones donde deberán ser tomadas las muestras, el tipo de muestras recolectadas, los intervalos de muestreo, hora de toma de muestras, etc.).

Artículo 5º.- Para efectos de aplicación de la presente norma se adoptan los lineamientos señalados en los Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales "Standard Methods for the Examination of Water andWastewater" (Última Edición).

Artículo 6º.- Además de las restricciones señaladas en la tabla del artículo 3, se prohibe el vertimiento a los cuerpos de agua de sustancias clasificadas como tóxicas.

Parágrafo.- Para la definición de categorías de toxicidad se tendrá en cuenta la clasificación propuesta por la Organización Mundial de la Salud (IPCS, Internacional Programme on Chemical Safety, WHO, 1992).

Artículo 7º.- Los lodos y sedimentos originados en sistemas de tratamiento de aguas residuales no podrán ser dispuestos en corrientes de agua y/o en redes de alcantarillado público.

Artículo 8º.- Cuando el beneficiario haya incumplido cualquiera de los términos, condiciones, obligaciones o exigencias del permiso, de los consagrados en la Ley o en el mismo acto de otorgamiento, el permiso de que trata el artículo segundo de la presente Resolución será revocado mediante Acto Administrativo motivado sustentado.

Artículo 9º.- En caso de incumplimiento de los estándares establecidos en la presente Resolución, el DAMA impondrá las medidas preventivas y sancionatorias a que hace referencia el artículo 85 de la Ley 99 de 1993.

Parágrafo 1º.- Los vertimientos cuyas concentraciones de Sólidos Suspendidos Totales y Demanda Bioquímica de Oxígeno que estén por debajo de los estándares previstos en la tabla del artículo 3 de ésta norma, serán objeto de tasas retributivas, en los términos del artículo 42 de la Ley 99 de 1993 y de sus normas reglamentarias.

Parágrafo 2º.- Las sanciones de que trata este artículo se tomarán mediante actos administrativos que se cumplirán en el efecto devolutivo.

Artículo 10º.- La presente rige a partir de su publicación.

Publíquese y cúmplase

Dada en Santa Fe de Bogotá, D.C., a 28 de octubre de 1997

El Director, EDUARDO URIBE BOTERO.

Nota: La presente Resolución aparece publicada en el Registro Distrital No. 1528 de octubre 30 de 1997

ANEXO C. CURVA DE CALIBRACION ABSORBANCIA *ORANGE II*

Se prepararon 10 soluciones de *Orange II* entre 0 mM y 0,1 mM a las cuales se les midió la absorbancia a una longitud de onda de 486 nm.

Para preparar las soluciones se fijó un volumen de solución y se determinó el peso de colorante Orange II a diluir en dicho volumen de la siguiente manera:

Ejemplo para una concentración de 0,1 mM y 100 ml de solución de *Orange II*

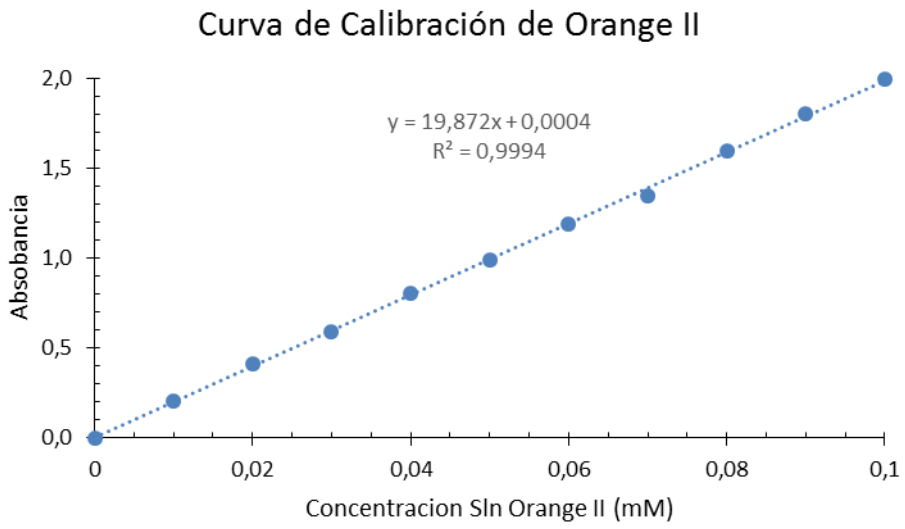
$$Peso\ O\ II(mg) = 100\ mL * \frac{0{,}1\ mmol}{L} * \frac{1\ L}{1000\ mL} * \frac{1\ mol}{1000\ mmol} * \frac{350{,}32\ g}{1\ mol} * \frac{1000\ mg}{1\ g}$$

$$Peso\ OII\ (mg) = 3{,}5\ mg$$

A continuación se muestran los volúmenes y los pesos utilizados para preparar las 10 soluciones y su correspondiente absorbancia

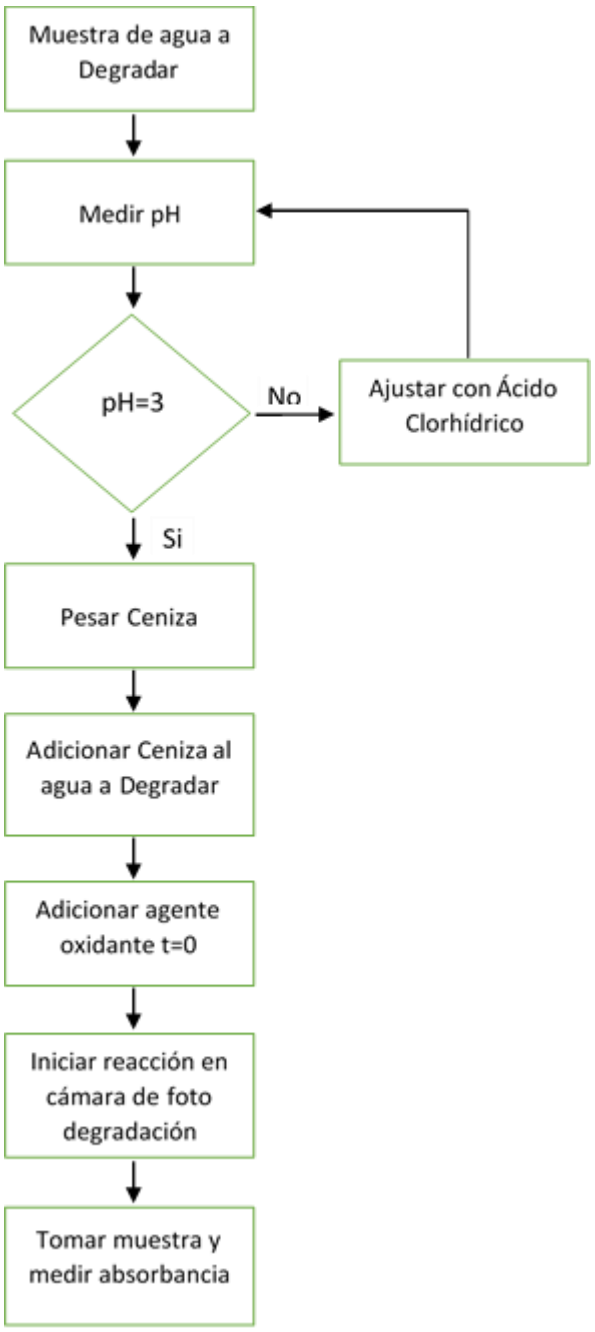
Concentración Sln Orange II (mmolar)	Volumen agua (mL)	Peso de Orange II (mg)	Absorbancia
0,01	500	1,8	0,202
0,02	500	3,5	0,410
0,03	250	2,6	0,588
0,04	250	3,5	0,802
0,05	250	4,4	0,994
0,06	100	2,1	1,192
0,07	100	2,5	1,348
0,08	100	2,8	1,599
0,09	100	3,2	1,805
0,1	100	3,5	1,994

En el espectrofotometro se fijó el blanco con agua desionizada y por lo tanto corresponde al primer punto de la curva con un valor de 0,0000 Absorbancia.



Como se observa, en este rango de concentraciones [0 mM a 0,1 mM] el coeficiente de regresión es muy cercano a 1 de tal manera que se van a obtener valores más precisos de concentración a partir de los valores de absorbancia medidos en el espectrofotómetro.

ANEXO D. PROCEDIMIENTO PRUEBAS DE DECOLORACIÓN

FLUJOGRAMA	OBSERVACIONES
	Tomar 100 ml de muestra de agua a decolorar y transferir al vaso de cuarzo
	Agregar gotas de ácido clorhídrico a la muestra de agua a decolorar hasta lograr ajuste de pH
	Tomar tiempo=0, en el momento en que se agrega el peróxido de hidrogeno e introducir el vaso de cuarzo a la cámara de fotodegradación
	Tomar muestra cada 10 minutos y medir absorbancia en el espectrofotómetro, luego devolver la muestra al vaso de cuarzo. Repetir la toma de muestras hasta que NO haya más decoloración o hasta completar 180 minutos.

ANEXO E. MORFOLOGIA CENIZA TERMOTASAJERO

TRICAN

Morphologi

CE Diameter Report - Number Distribution

Sample Name: Flyash Termotasajero May 2013

SOP Name: Flyash 3 20x.1

User Name: D1453

Date: Thursday, May 09, 2013 4:13:11 PM

Edited: False

Edited On: Thursday, May 09, 2013 4:13:11 PM

SOP Analysis: 3.0

SOP Segmentation: None

SOP Optic(s) used: 20x

SOP Fill Holes: True

SOP Trash Size: 10

Particles Counted: 50433

CE Diameter Minimum (µm): 0.54

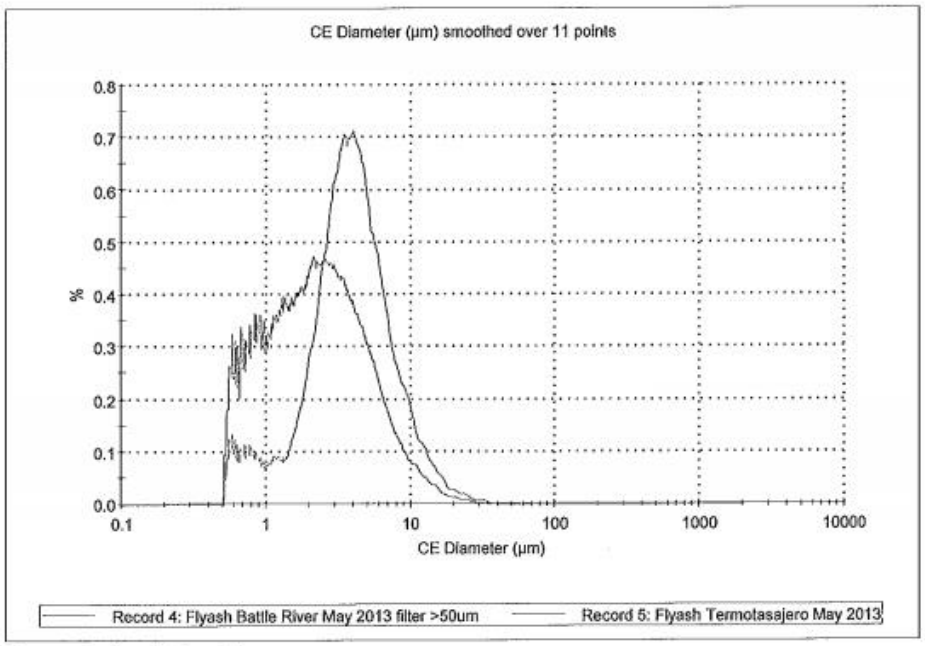
CE Diameter Maximum (µm): 67.85

CE Diameter STDV (µm): 3.09

CE Diameter D[n, 0.1] (µm): 0.76

CE Diameter D[n, 0.5] (µm): 2.19

CE Diameter D[n, 0.9] (µm): 6.16



Comments: 1 mm3, 6 um foill

micromeritics®

AccuPyc II 1340 V1.02 | Unit 1 | Serial #: 335 | Page 2

Sample: Termotasajero Fly Ash
Operator:
Submitter:
Bar Code:
File: C:\1340\DATA\001-441.SMP

Analysis Gas: Helium
Reported: 5/9/2013 11:02:27AM
Sample Mass: 48.0400 g
Temperature: 25.32 °C
Number of Purges: 5

Analysis Start: 5/9/2013 9:53:59AM
Analysis End: 5/9/2013 10:18:35AM
Equilib. Interval: 60 sec
Expansion Volume: 74.2950 cm³
Cell Volume: 108.8300 cm³

Density and Volume Table

Cycle#	Volume (cm³)	Volume Deviation (cm³)	Density (g/cm³)	Density Deviation (g/cm³)	Elapsed Time (mm:ss)	Temperature (°C)
1	21.0961	0.0358	2.2772	-0.0039	8:35	25.34
2	21.0779	0.0176	2.2792	-0.0019	12:20	25.31
3	21.0627	0.0025	2.2808	-0.0003	16:07	25.32
4	21.0344	-0.0258	2.2839	0.0028	19:51	25.30
5	21.0303	-0.0300	2.2843	0.0032	23:34	25.32

Summary Data	Average	Standard Deviation
Volume:	21.0603 cm³	0.0251 cm³
Density:	2.2811 g/cm³	0.0027 g/cm³

ANEXO F. DIFRACCION DE RAYOS X (XRD) CENIZA TERMOTASAJERO

ALPHA 1 S.A.
Avenida Carrera 60 N. 67A-80
Bogotá D.C. Colombia
Teléfonos: (571) 311 6346 / 231 3518
Móvil: (57) 313 454 9361 / 313 364 0426

Identificación:	MUESTRA CENIZA MARZO 11 DE 2014	**Consecutivo muestra:**	**LOG12633 + AMORFO**
Tipo de muestra:	DE PROCESO	**Responsable del muestreo:**	CLIENTE
Procedencia:	DE PROCESO	**Plan / Procedimiento de muestreo:**	NO REPORTADO
		Fecha Ingreso:	12/03/2014
Cliente:	LCA LTDA	**Fecha Análisis**	12/03/2014
Contacto:	MILENA GALEANO	**Fecha Reporte:**	13/03/2014
Dirección:	CALLE 108 No 55-38 APT 304		
Ciudad:	BOGOTÁ	**Solicitud Análisis:**	**SA3439**
Teléfono:	3005712150	**Consecutivo Reporte:**	**REDRX12633 + AMORFO**
Análisis requerido:	Análisis de fases cristalinas	**Páginas reporte:**	7

FT-GT-38 Versión 2

INTRODUCCIÓN

El siguiente resultado fue obtenido en un difractómetro de rayos X marca PANalytical, modelo EMPYREAM. La muestra fue medida en una configuración óptica Bragg-Brentano con un detector de estado sólido de alta velocidad para la adquisición de datos, denominado PIXCEL 3D 2x2. Las condiciones instrumentales exactas utilizadas se encuentran en CONDICIONES DE MEDIDA. Para la preparación de muestra se utilizó el procedimiento de carga posterior en un portamuestras circular de 27 mm. La presión ejercida para prensar la muestra fue la presión normal obtenida manualmente.

La cuantificación por Rietveld se obtiene por métodos matemáticos derivados de muestras de referencia puras; no se utilizó ningún tipo de estándar para obtener el resultado cuantitativo. Las fases cuantificadas por el método de Rietveld son normalizadas al 100% y dentro de la normalización no se tuvo en cuenta el porcentaje de la fase amorfa de la muestra.

PREPARACION DE MUESTRA:

La muestra fue cuarteada para tomar 100 g como muestra de trabajo; el material es pulverizado en un molino de bolas por tres (3) minutos para obtener un tamaño de grano inferior a 150 µm que permita preparar una superficie plana de análisis en un portamuestras circular con presión manual hasta lograr la compactación adecuada.

El siguiente informe contiene las condiciones instrumentales utilizadas para hacer el análisis de fases cristalinas y los resultados de esta medición, detallando: Difractogramas de la medida, Fases aceptadas, Lista de picos con su respectiva identificación de compuesto, Lista de fases aceptadas y Cuantificación por el método de RIR (Reference Internal Ratio) cuando es aplicable.

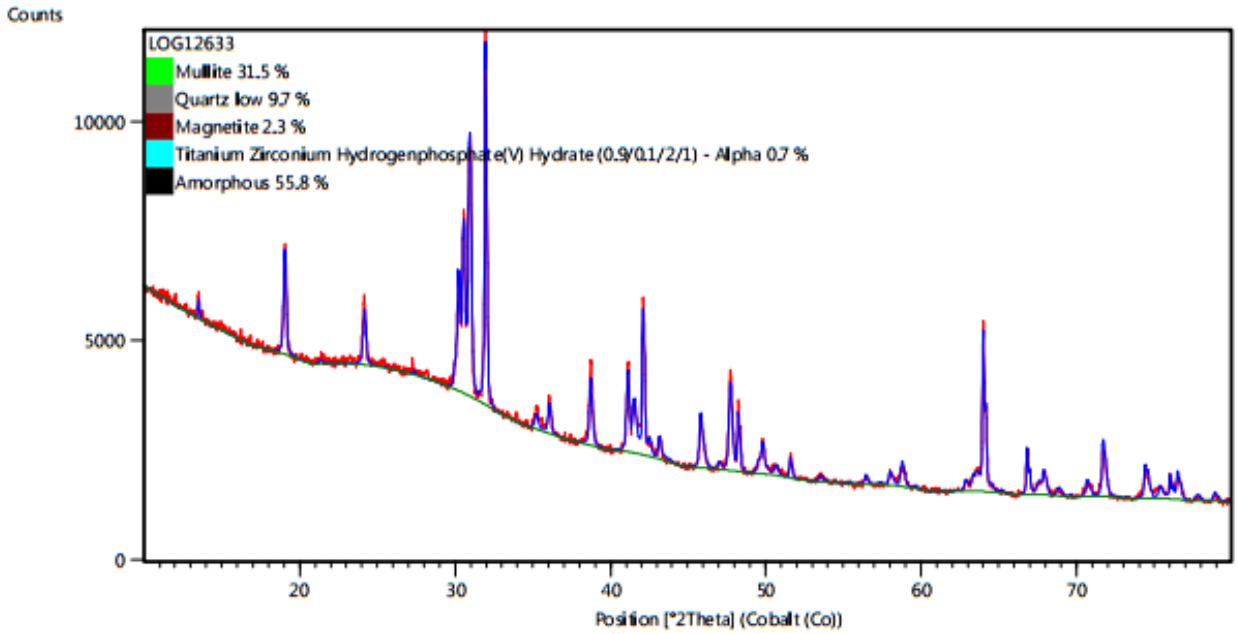
CONDICIONES DE MEDIDA

Dataset Name	LOG12633
File name	\\Servidor\gestion tecnica r-25\R-GT-25 INFORMES XRF y XRD\LOG\XRD\XRDML\LOG12633.xrdml Comment Configuration=ESTANDAR SPINNER Co, Owner=User-1, Creation date=7/12/2013 4:42:54 PM Goniometer=Omega/2Theta; Minimum step size 2Theta:0.0001; Minimum step size Omega:0.0001 Sample stage=Reflection-transmission spinner; Minimum step size Phi:0.1 Diffractometer system=EMPYREAN Measurement program=C:\PANalytical\Data Collector\Programs\27mm STANDAR_TUBO_Co.xrdmp, Identifier={789F8A34-E3C1-4C25-BC82-03BFE32B0359} Fine Calibration Offset for 2Theta = -0.0366 deg Fine Calibration Offset for Omega = -0.0001 deg 27 mm ESTANDAR TUBO Co
Measurement Date / Time	3/12/2014 3:40:10 PM
Operator	Empyrean Alpha1
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	10.0171
End Position [°2Th.]	79.9571
Step Size [°2Th.]	0.0260
Scan Step Time [s]	113.3000
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	6.75
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.2500

Specimen Length [mm]	10.00
Measurement Temperature [°C]	25.00
Anode Material	Co
K-Alpha1 [Å]	1.78901
K-Alpha2 [Å]	1.79290
K-Beta [Å]	1.62083
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	45 mA, 40 kV
Diffractometer Type	0000000011138246
Diffractometer Number	0
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

RESULTADOS

DIFRACTOGRAMA:



LISTADO PATRONES DE REFERENCIA:

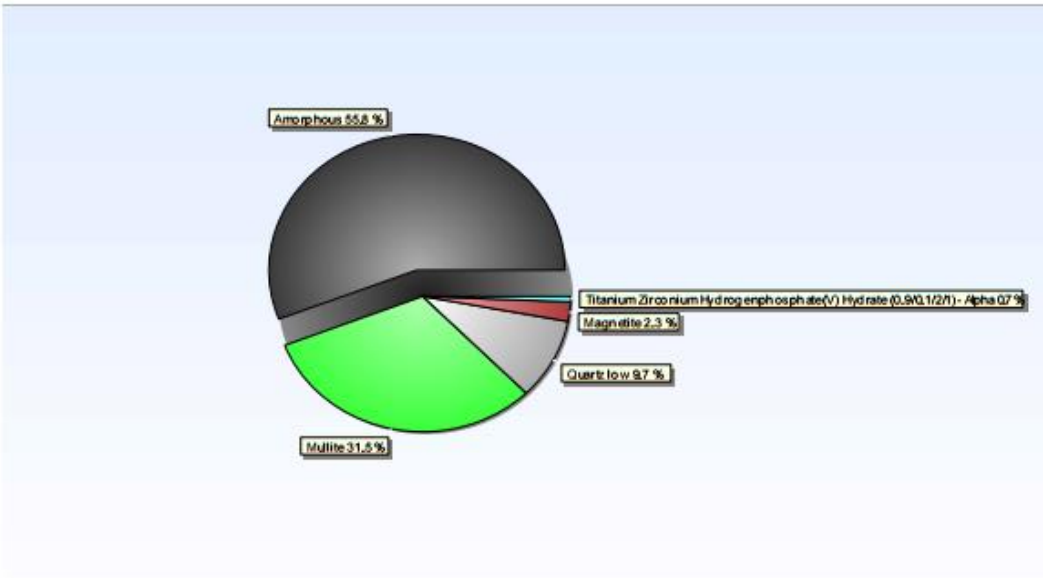
Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	98-016-7961	38	Rutile	0.000	0.921	O2 Ti1
*	98-015-8098	40	Mullite	0.000	0.415	Al2.34 O4.83 Si0.66
*	98-008-9277	30	Quartz low	0.000	0.679	O2 Si1
*	98-015-8743	33	Magnetite	0.000	0.138	Fe3 O4
*	98-017-4476	17	Titanium Zirconium Hydrogenphosphate(V) Hydrate (0.9/0.1/2/1) - Alpha	0.000	0.134	H4 O9 P2 Ti0.9 Zr0.09

LISTA DE PICOS ORDENADOS POR INTENSIDAD RELATIVA:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12.5843	1(301)	0.1000	8.16168	0.01
12.6119	0(189)	0.1000	8.16163	0.01
13.5129	340(308)	0.1000	7.60318	5.09
13.5425	169(171)	0.1000	7.60314	2.53
14.9489	1(289)	0.1000	6.87634	0.01
14.9817	0(184)	0.1000	6.87630	0.01
19.0575	1667(392)	0.1963	5.40348	24.94
19.0994	830(221)	0.1963	5.40346	12.41
21.3340	70(432)	0.2646	4.83252	1.05
21.3811	35(236)	0.2646	4.83251	0.52
21.5248	1(3)	0.1000	4.79019	0.01
21.5723	0(3)	0.1000	4.79017	0.01
21.6635	0.0(2)	0.1000	4.75990	0.00
21.6635	0.0(2)	0.1000	4.75990	0.00
21.7112	0.0(1)	0.1000	4.75988	0.00
21.7112	0.0(1)	0.1000	4.75988	0.00
23.9045	0.1(1)	0.1000	4.31928	0.00
23.9573	0.03(3)	0.1000	4.31926	0.00

24.1636	422(191)	0.2081	4.27362	6.31
24.1636	422(191)	0.2081	4.27362	6.31
24.1901	65(9)	0.1000	4.26902	0.97
24.2171	210(109)	0.2081	4.27361	3.14
24.2171	210(109)	0.2081	4.27361	3.14
24.2436	32(6)	0.1000	4.26901	0.48
24.2509	44(8)	0.1000	4.25848	0.66
24.3045	22(6)	0.1000	4.25847	0.33
24.6974	1(4)	0.1000	4.18265	0.01
24.6974	1(4)	0.1000	4.18265	0.01
24.7520	0(3)	0.1000	4.18264	0.01
24.7520	0(3)	0.1000	4.18264	0.01
25.3607	7(145)	0.1000	4.07498	0.10
25.4168	3(50)	0.1000	4.07497	0.05
25.5302	27(156)	0.1000	4.04837	0.40
25.5867	13(114)	0.1000	4.04836	0.20
25.7414	3(100)	0.1000	4.01571	0.04
25.7984	1(79)	0.1000	4.01570	0.02
26.3288	1(179)	0.1000	3.92764	0.02
26.3872	1(112)	0.1000	3.92763	0.01
26.8525	0(22)	0.1963	3.85241	0.00
26.9121	0(8)	0.1963	3.85239	0.00
27.2556	1(2)	0.1000	3.79649	0.01
27.3161	0(1)	0.1000	3.79648	0.00
27.3339	65(355)	0.1963	3.78582	0.98
27.3946	33(209)	0.1963	3.78581	0.49
28.7657	0(222)	0.1000	3.60107	0.00
28.8296	0(71)	0.1000	3.60106	0.00
29.0986	0(101)	0.1000	3.56074	0.00
29.0987	0(100)	0.1000	3.56074	0.00
29.1634	0(67)	0.1000	3.56073	0.00
29.1634	0(67)	0.1000	3.56073	0.00

ANÁLISIS CUANTITATIVO MEDIANTE EL MÉTODO DE RIETVELD:



Phase Mullite:
As received weight fraction/ % 31.5

Phase Quartz low:
As received weight fraction/ % 9.7

Phase Magnetite:
As received weight fraction/ % 2.3

Phase Titanium Zirconium Hydrogenphosphate (V) Hydrate (0.9/0.1/2/1) - Alpha:
As received weight fraction/ % 0.7

Amorphous fraction (As received)/ % 55.8

ANEXO G. FLUORESCENCIA DE RAYOS X CENIZA TERMOTASAJERO

REPORTE DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Identificación :	MUESTRA CENIZA MARZO 11 DE 2014	**Consecutivo muestra:**	**LOG12633**
Tipo de muestra:	DE PROCESO	**Responsable del muestreo:**	CLIENTE
Procedencia :	DE PROCESO	**Plan/Procedimiento muestreo:**	NO REPORTADO
		Fecha Ingreso:	12/3/2014
Cliente:	LCA LTDA	**Fecha Análisis:**	13/03/2014
Contacto:	MILENA GALEANO	**Fecha Informe:**	13/03/2014
Dirección:	CALLE 108 No 55-38 APT 304		
Ciudad:	BOGOTA	**Solicitud de Analisis:**	**SA3439**
Teléfonos:	3005712150	**Consecutivo Informe:**	**RE12633**
Método de análisis:	PRT-GT-05 WDXRF-WROXI LOI	**Aplicación:**	2.2 GT-01 WROXI

FT-GT-35 Versión 3 Página 1 de 1

VER OBSERVACIONES

Nombre	Compuesto / Elemento	Composición (%)
Sílice	SiO_2	51.49
Titanio	TiO_2	1.08
Aluminio	Al_2O_3	26.37
Hierro	Fe_2O_3	9.37
Manganeso	Mn_3O_4	N.D
Magnesio	MgO	0.32
Calcio	CaO	0.63
Sodio	Na_2O	N.D
Potasio	K_2O	1.05
Fósforo	P_2O_5	0.13
Azufre	SO_3	N.D
Vanadio	V_2O_5	0.13
Cromo	Cr_2O_3	0.03
Estroncio	SrO	N.D
Zirconio	ZrO_2	0.03
Bario	BaO	0.14
Níquel	NiO	N.D
Cobre	CuO	N.D
Zinc	ZnO	0.04
Plomo	PbO	N.D
Hafnio	HfO_2	N.D
Pérdidas	LOI	9.23

Observaciones.
N.D. : NO detectable **LOI :** (LOSS OF IGNITION) Pérdida por ignición a 1000°C durante una hora
El análisis corresponde a un programa cuantitativo. El resultado se reporta en base seca a 105° C.
Esta técnica de análisis no descarta presencia de elementos NO reportados en concentraciones menores a 50 ppm.
Para la validez o la aplicación de resultados con fines comerciales, el laboratorio libera su responsabilidad por la representatividad y trazabilidad de la muestra y las remite al Plan y los procedimientos de muestreo referenciados.
Los oxidos presentados cuantifican cada elemento como un valor total (S total, P total, Fe total)

Humedad de la muestra	15.02	%
Dosis Radiación βeta/Gamma	NO PRESENTA	µSv/h
Cantidad de muestra recibida	120	gramos
Carácter magnético	NO PRESENTA	

Revisó y aprobó Ing. Fradnecy Ramírez P.
Jefe de laboratorio

Elaboró Ing. Francy Catalina Hoyos B.
Analista

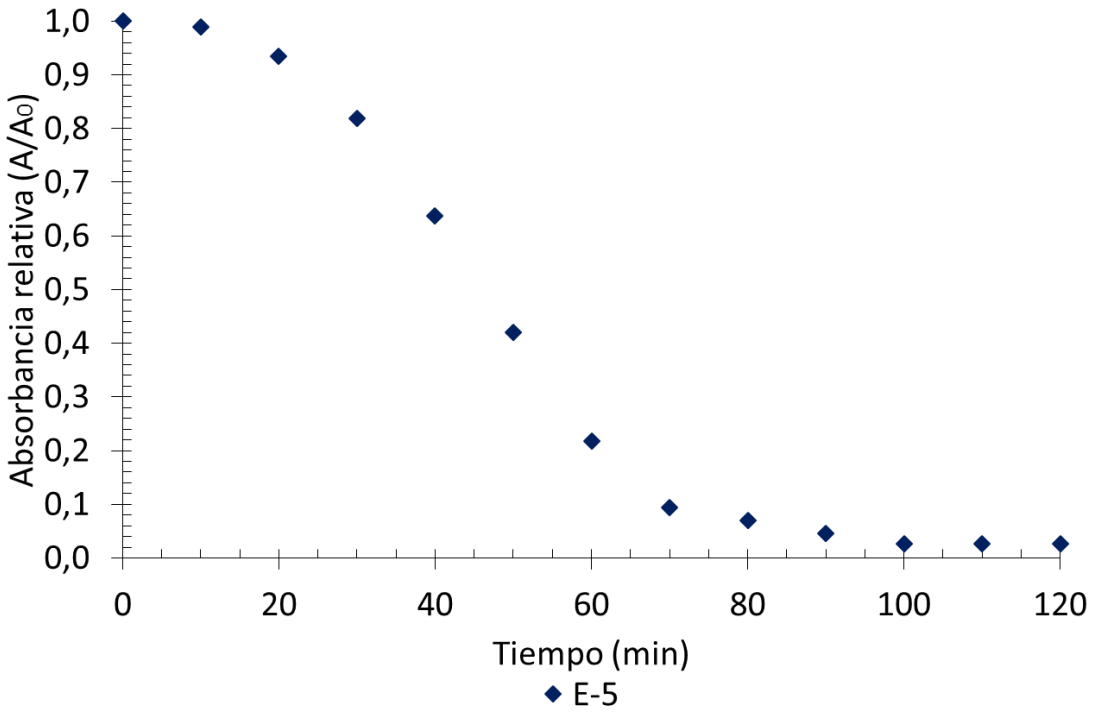
Notas:

1. ALPHA 1 S.A. se reserva el derecho de confirmar la autenticidad de este Reporte de Análisis bajo la Política de confidencialidad y derechos de propiedad de sus clientes
2. Los resultados analíticos presentes corresponden EXCLUSIVAMENTE a la muestra recibida y no a otro material de la misma procedencia.
3. Este reporte es único para esta muestra. Cada copia de los resultados en papel tendrá un costo del 15% de los análisis.
4. Se prohibe la reproducción parcial del presente Reporte, sin la aprobación escrita del laboratorio.
5. Cualquier reclamación sobre los resultados se puede realizar durante los próximos 3 meses posteriores a la entrega de este informe.
6. La disposición de contramuestras y sobrantes se realiza de acuerdo con lo aprobado por el cliente en la solcitud.

ANEXO H. VELOCIDAD DE REACCIÓN Y SUPERFICIES DE RESPUESTA

Para determinar la velocidad de reacción o para nuestro caso velocidad de decoloración, se utilizó la ecuación de Fermi´s la cual se adapta a las curvas de tipo sigmoidal, a continuación se presenta el ejemplo con el experimento E-5.

Tenemos los datos experimentales de la siguiente manera:



Para el experimento 5 (E-5), en el minuto 100 se logró el 100 % de la decoloración, por lo tanto el modelo se ajusta con los datos obtenidos entre el minuto 0 y 100.

La ecuación de Fermi´s está representada por:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{1}{1 + exp[k(t - t*)]}$$

Donde:

A/A_0 = Absorbancia relativa

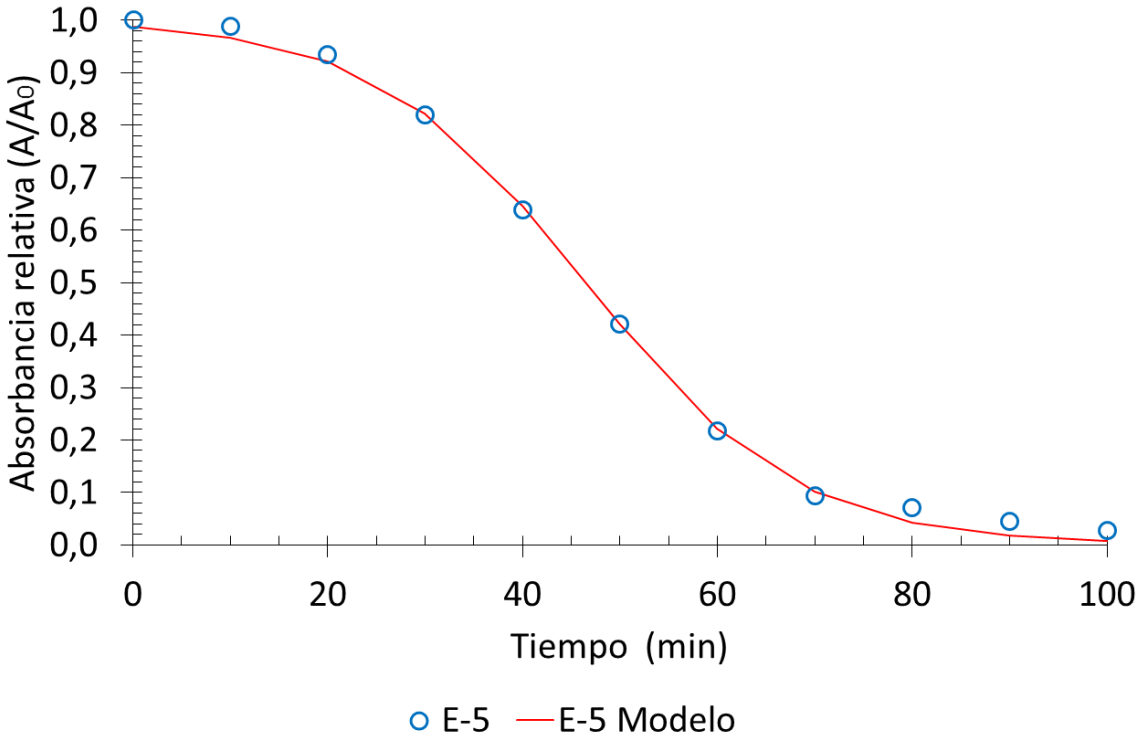
k = Constante de velocidad de primer orden (h^{-1})

t = Tiempo de decoloración (h)

t^* = Tiempo de transición (h)

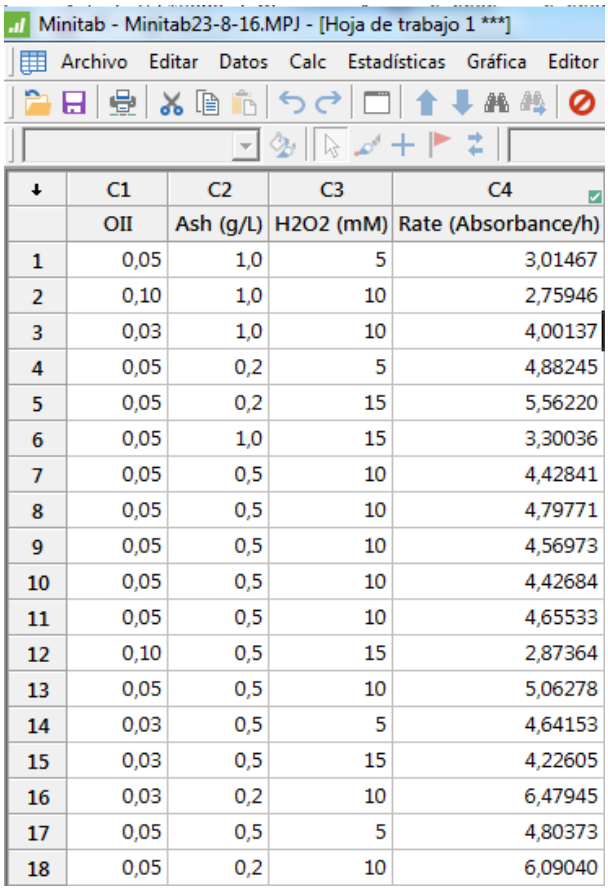
Para resolver esta ecuación se utilizó la función Solver en Excel y se determinaron los valores de *k* y *t**, para el ejemplo E-5 (k=5,562195 h^{-1} y t*=0,774915 h).

Posteriormente con estos valores se graficó el modelo y se obtuvo un coeficiente R^2=0,997 para el E-5.



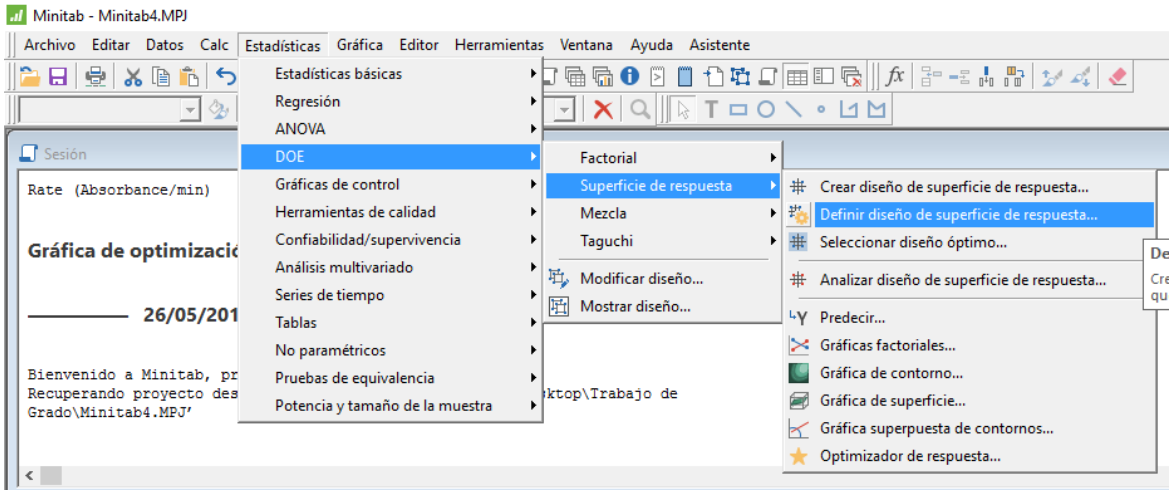
Luego de hallar el modelo y la velocidad de decoloración para cada ensayo, se realiza el análisis estadístico en el software Minitab para posteriormente obtener las superficies de respuesta.

Inicialmente se llenan las celdas con los datos, tanto de las condiciones como de la variable respuesta, que para el caso es la velocidad de decoloración.



↓	C1	C2	C3	C4
	OII	Ash (g/L)	H2O2 (mM)	Rate (Absorbance/h)
1	0,05	1,0	5	3,01467
2	0,10	1,0	10	2,75946
3	0,03	1,0	10	4,00137
4	0,05	0,2	5	4,88245
5	0,05	0,2	15	5,56220
6	0,05	1,0	15	3,30036
7	0,05	0,5	10	4,42841
8	0,05	0,5	10	4,79771
9	0,05	0,5	10	4,56973
10	0,05	0,5	10	4,42684
11	0,05	0,5	10	4,65533
12	0,10	0,5	15	2,87364
13	0,05	0,5	10	5,06278
14	0,03	0,5	5	4,64153
15	0,03	0,5	15	4,22605
16	0,03	0,2	10	6,47945
17	0,05	0,5	5	4,80373
18	0,05	0,2	10	6,09040

Luego en la pestaña estadísticas, se selecciona DOE (Diseño de Experimentos)-Superficies de respuesta-Definir diseño de superficie de respuesta.

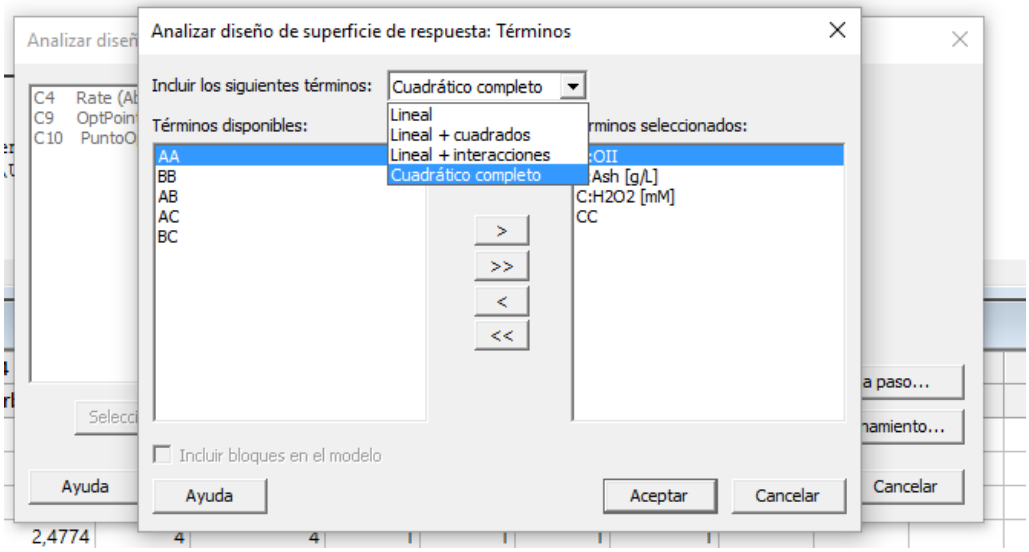


Posteriormente se seleccionan las variables de entrada, que para el caso son las columnas C1, C2 y C3, es decir, las concentraciones de *Orange II*, de ceniza y de Peróxido, así mismo

se verifica sus rangos (valores máximos y mínimos de cada variable). Luego se selecciona la variable respuesta, que en este caso es la velocidad de decoloración C4.

El siguiente paso es realizar el análisis, para ello se sigue la ruta Estadísticas-DOE-Superficie de respuesta-Analizar diseño de superficie de respuesta.

En este punto se selecciona el tipo de relación en que se pueden correlacionar las variables C1, C2 y C3 para posteriormente arrojar un modelo.



Es decisión del usuario analizar los valores arrojados y de ser necesario escoger otro tipo de relación entre las variables.

Regresión de superficie de respuesta: Rate (Absorbance/h) vs. OII. Ash (g/L). H2O2 (mM)

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	9	16,8156	1,86840	13,62	0,001
Lineal	3	11,1691	3,72302	27,15	0,000
OII	1	1,3460	1,34601	9,81	0,014
Ash (g/L)	1	1,6264	1,62638	11,86	0,009
H2O2 (mM)	1	0,0563	0,05628	0,41	0,540
Cuadrado	3	1,6468	0,54892	4,00	0,052
OII*OII	1	0,1351	0,13514	0,99	0,350
Ash (g/L)*Ash (g/L)	1	0,5616	0,56158	4,09	0,078
H2O2 (mM)*H2O2 (mM)	1	1,1903	1,19026	8,68	0,019
Interacción de 2 factores	3	0,1626	0,05421	0,40	0,760
OII*Ash (g/L)	1	0,1589	0,15892	1,16	0,313
OII*H2O2 (mM)	1	0,0835	0,08349	0,61	0,458
Ash (g/L)*H2O2 (mM)	1	0,0090	0,00904	0,07	0,804
Error	8	1,0972	0,13715		
Falta de ajuste	3	0,7999	0,26663	4,48	0,070
Error puro	5	0,2973	0,05946		
Total	17	17,9128			

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
0,370337	93,87%	86,98%	0,00%

Coeficientes codificados

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	4,081	0,195	20,95	0,000	
OII	-0,981	0,313	-3,13	0,014	3,84
Ash (g/L)	-0,874	0,254	-3,44	0,009	3,88
H2O2 (mM)	0,186	0,291	0,64	0,540	4,94
OII*OII	-0,326	0,328	-0,99	0,350	2,09
Ash (g/L)*Ash (g/L)	0,407	0,201	2,02	0,078	1,15
H2O2 (mM)*H2O2 (mM)	-0,550	0,187	-2,95	0,019	1,13
OII*Ash (g/L)	0,408	0,379	1,08	0,313	4,05
OII*H2O2 (mM)	0,352	0,451	0,78	0,458	5,65
Ash (g/L)*H2O2 (mM)	-0,047	0,183	-0,26	0,804	1,04

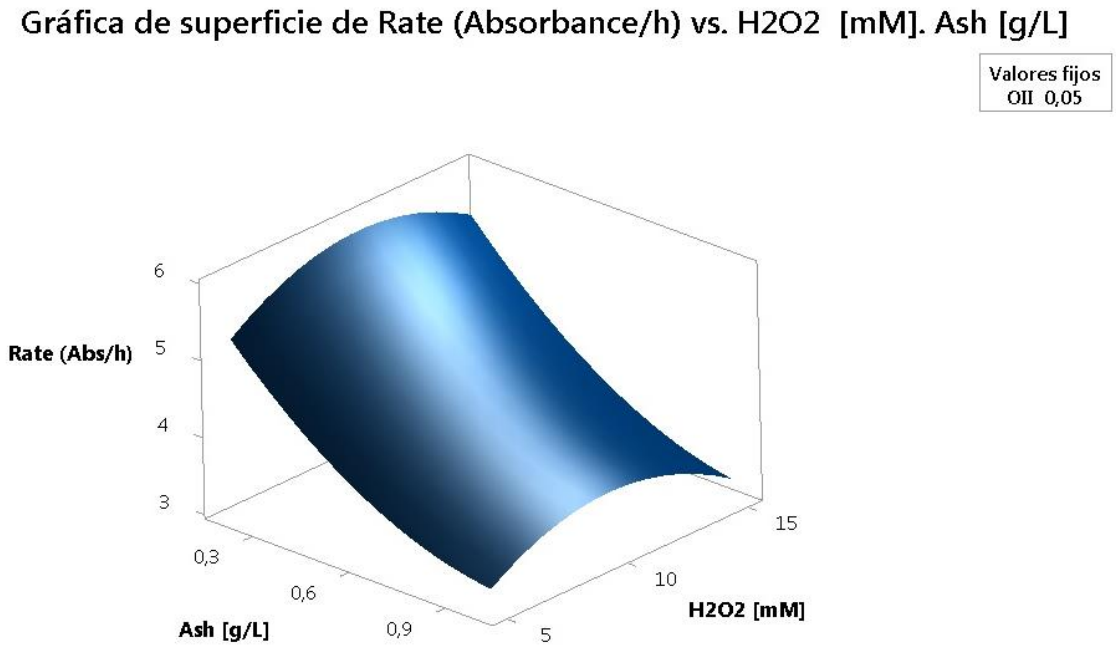
Se observa que la relación H_2O_2* H_2O_2, y las variables OII y Ash (g/L) tienen una varianza inferior al 0,05, esto significa que son las variables que dominan el comportamiento del sistema y por lo tanto el modelo estaría representado por:

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

```
Rate (Absorbance/h) = 6,74 - 31,1 OII - 6,89 Ash (g/L) + 0,361 H2O2 (mM) - 266 OII*OII
                      + 2,54 Ash (g/L)*Ash (g/L) - 0,02200 H2O2 (mM)*H2O2 (mM)
                      + 29,2 OII*Ash (g/L) + 2,01 OII*H2O2 (mM) - 0,0235 Ash (g/L)*H2O2 (mM)
```

Finalmente se obtienen las superficies de respuesta siguiendo la ruta Estadísticas-DOE-Superficie de respuesta-Grafica de superficie.

Minitab - Minitab23-8-16.MPJ - [Gráfica de superficie de Rate (Absorbance/h) vs. H2O2 (mM). Ash (g/L)]
Archivo Editar Datos Calc Estadísticas Gráfica Editor Herramientas Ventana Ayuda Asistente
Región de la figuras


Gráfica de superficie de Rate (Absorbance/h) vs. H2O2 [mM]. Ash [g/L]
Valores fijos
OII 0,05
Rate (Abs/h)
6
5
4
3
0,3
0,6
0,9
Ash [g/L]
5
10
15
H2O2 [mM]