



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**USO DE UN PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA
DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS
PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES
PROVENIENTES DE LABORATORIOS CLÍNICOS**

SIMÓN DAVID CASTAÑEDA CÁRDENAS

Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia
Mayo – 2016

USO DE UN PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LABORATORIOS CLÍNICOS

SIMÓN DAVID CASTAÑEDA CÁRDENAS

Trabajo final 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:

Materiales Catálisis y Medio Ambiente

Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

Mayo – 2016

A mis padres quienes con su apoyo incondicional hicieron posible este logro.

A Angélica Salazar quién siempre ha sido un pilar fundamental en todos los proyectos que he realizado.

Agradecimientos

Se brinda un especial agradecimiento al Doctor José Herney Ramírez Franco, profesor asociado del departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia por su constante apoyo y direccionamiento en el desarrollo de la presente tesis. Al Señor Ricardo Cortés, técnico de laboratorio de catálisis del laboratorio de Ingeniería química por su disposición y constante ayuda en el montaje y realización de experimentos durante el desarrollo de la investigación. Al ingeniero Wilson Romero, profesional del Laboratorio Interfacultades de Fluorescencia de Rayos X, por su colaboración con el préstamo y caracterización de la ilmenita usada en la investigación. A Henry Salinas, Coordinador ambiental de Compensar, quién me brindo experiencias y su apoyo constante para lograr llevar a buen término la maestría. A mis compañeros del grupo de investigación en materiales, catálisis y medio ambiente del departamento de ingeniería química y ambiental, quienes brindaron sus opiniones y conocimientos para facilitar el desarrollo de la investigación.

Resumen

La generación de residuos peligrosos representa una problemática significativa a nivel mundial debido al inadecuado manejo y disposición final de los mismos, en especial cuando se realiza incineración de residuos sólidos o líquidos con potencial de generación de dioxinas y furanos. De igual forma, cuando estos no son tratados en absoluto, suelen ser vertidos a fuentes de agua, afectando así la calidad y disponibilidad del recurso hídrico. Los procesos avanzados de oxidación se han usado ampliamente como mecanismos alternativos para la degradación de aquellos compuestos orgánicos complejos cuyo potencial de degradación por medios biológicos es limitada. La gran mayoría de investigaciones realizadas sobre el tema centran sus objetivos en minimizar el consumo energético del proceso y en incrementar el desempeño de la degradación de los procesos avanzados de oxidación, principalmente aquellos relacionados con procesos fotocatalíticos. La modificación de las características de los catalizadores usados en estos procesos, especialmente aquellos elaborados a partir de dióxido de titanio, se realiza con el fin de que estos sean activados fácilmente por la luz solar y permitan obtener porcentajes de degradación o decoloración muy elevados. Sin embargo, estas modificaciones requieren de elementos metálicos poco comunes o muy costosos que contrarrestan el ahorro energético y pueden llegar a ser inviables en su aplicación. Adicionalmente, su preparación requiere de procesos avanzados y altamente tecnificados, desestimulando así sus aplicaciones industriales a gran escala, por lo cual es deseable buscar alternativas más atractivas en cuanto disponibilidad del material y preparación y transformación del mismo. La ilmenita se constituye como un foto catalizador potencial debido a su elevado contenido de dióxido de titanio y óxido ferroso en estado natural (en ambos casos superiores al 40%), lo cual permite garantizar la presencia de estos elementos en el proceso de reacción sin la necesidad de realizar pasos preparativos previos, por lo cual la presente investigación se enfocó en evaluar los efectos del uso de ilmenita sobre el proceso de decoloración de un agua residual real. Teniendo en cuenta el deseo de mejorar la aplicabilidad de los procesos avanzados de oxidación, se utilizó el agua residual proveniente de un laboratorio clínico como medio de evaluación del desempeño de la ilmenita en el proceso fotocatalítico, esto debido a que, al igual que con los catalizadores, muchos estudios utilizan aguas residuales preparadas o sintéticas que se alejan de la realidad. El agua residual utilizada es de un color morado intenso debido a la presencia de colorantes derivados del trifenilmetano, especialmente el violeta cristal, provenientes del proceso de Tinción de Gram el cual es ampliamente usado en la identificación de patologías en muestras de orina de pacientes en análisis de laboratorios clínicos. Esta agua residual permitió evaluar

la capacidad de decoloración y de degradación de sustancias orgánicas complejas al utilizar ilmenita en el proceso fotocatalítico. La composición exacta de la ilmenita, sus características cristalográficas y su área específica se determinaron mediante las técnicas de Fluorescencia de rayos X (XRF), Difracción de rayos X (XRD), Microscopía de barrido electrónico (SEM) y Sortimetría (BET), mientras que el proceso de decoloración del agua residual se monitoreó mediante la medición de la absorbancia en el espectro visible y del pH de la solución residual en el tiempo, evaluando distintas concentraciones del catalizador, distintos tamaños de partícula del mismo, su estabilidad y su actividad bajo distintas fuentes de irradiación de luz. Como resultado se obtuvo un 100% de decoloración de la solución residual diluida al 5% (V/V) usando la ilmenita como catalizador, peróxido de hidrógeno como aceptor de electrones y una fuente de luz ultravioleta tipo C (254 nm) durante un tiempo de exposición de 3 horas; el pH de la solución disminuyó en aproximadamente 0.8 unidades indicando la formación de ácidos durante el proceso. La realización de análisis de demanda química de oxígeno (DQO) demostró que la formación de ácidos y pérdida de color están asociados a la degradación y mineralización de las sustancias orgánicas presentes en la solución residual, sin embargo, se concluyó que un seguimiento al proceso de degradación mediante la medición del carbono orgánico total permitirá determinar la capacidad de conversión de los contaminantes a CO₂ usando ilmenita.

Palabras clave: Ilmenita, Fotocatálisis, oxidación, colorantes, trifenilmetano.

Abstract

Hazardous waste production represents a major issue worldwide due to their inadequate management and disposal, especially when incineration techniques are applied to the destruction of potentially dioxin-related solid or liquid wastes, which likewise, may be a pollution source for the water quality and availability if are poured without any treatment to hydric sources. Advanced oxidation processes (AOP's) have been widely applied as alternative mechanisms for the degradation of substances whose treatment by biological mechanisms is non-practical. Many researchers focus their goals in the energy efficiency and degradation improvement of the AOP's, especially those related with photocatalysis. Solar light activation and improvement of the degradation processes represents the main goals when modifying the structure and composition of catalysts, especially those made with titanium dioxide and ferrous oxide, however, those modifications require expensive and

relatively non-available metallic elements which counteract the energy and degradation advantages obtained by the modification. Furthermore, their preparation requires highly advanced and technical processes which may discourage further applications at industrial or even pilot scale. This is why available and more manageable materials are desired as alternatives for their application in photocatalytic processes. Ilmenite appears as a potential photo catalyst due to the presence of titanium and iron oxides in its structure as a natural mineral (over 40% of both elements), allowing their availability in the reactive process without the elaboration of complex and time-consuming preparation steps. In order to improve even more the applicability of AOP's, the wastewater was obtained from a clinical laboratory process and was used as the reaction media to assess the performance of ilmenite as a photo catalyst, taking into account that many studies use synthetic wastewater to evaluate the performance of an AOP, which means a deviation from reality. In that order, the present research aimed to assess the effects of ilmenite use in the discoloration process of a real wastewater. The wastewater comes from a gram staining process used to identify pathogenic microorganisms present in biological samples; the active ingredient is crystal violet which is a triphenylmethane dye derivative, highly toxic and non-biodegradable, and gives a shiny purple color to the wastewater. This property allows the identification of the performance of ilmenite in the discoloration and degradation of complex organic substances by the Photocatalytic process. The ilmenite composition, crystallographic structure and specific area were determined by X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and BET Nitrogen adsorption sorptometry techniques, while the discoloration process of the wastewater was measured by Visible spectrophotometry and pH change through the reaction time, evaluating various ilmenite loads, particle size and stability under light sources with different energies. As result, a 100% wastewater discoloration diluted at 5% (V/V) using ilmenite as the photo-catalyst, hydrogen peroxide as electron acceptor under a 254 nm wavelength ultraviolet light irradiation, during a 3 hour exposure time. Solution pH dropped about 0.8 units showing the formation of acids in the reaction process. Chemical oxygen demand (COD) analysis confirmed that acid formation and discoloration were associated to organic substances mineralization; however, it was concluded that a total organic carbon (TOC) analysis is necessary to determine the CO₂ formation capacity of the Photocatalytic process using ilmenite.

Keywords: Ilmenite, Photocatalysis, Oxidation, Dyes, Triphenylmethane

Tabla de Contenido

RESUMEN	5
TABLA DE CONTENIDO	8
LISTA DE TABLAS	9
LISTA DE FIGURAS	10
INTRODUCCIÓN	11
1. OBJETIVO GENERAL	17
1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	18
2.1 GENERALIDADES DE LOS COLORANTES DERIVADOS DEL TRIFENILMETANO	18
2.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	21
2.2.1 Procesos no fotoquímicos	21
2.2.2 Procesos fotoquímicos	23
2.3 CATALIZADOR	27
2.3.1 Técnicas analíticas de caracterización del catalizador	29
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA	32
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN RESIDUAL	32
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	33
3.3 PROCESO DE PRE-REACCIÓN.	33
3.4 PROCESO DE REACCIÓN EXPERIMENTAL.	34
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	36
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN RESIDUAL	36
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	37
4.2.1 Análisis por Fluorescencia de rayos X (XRF)	37
4.2.2 Análisis de Área superficial (BET)	38
4.2.3 Análisis por Difracción de rayos X (XRD)	39
4.2.4 Análisis por microscopía de barrido electrónico (SEM)	40
4.3 PROCESO DE PRE-REACCIÓN	42
4.4 PROCESO DE REACCIÓN EXPERIMENTAL	44
4.4.1 Efecto de la concentración de ilmenita	44
4.4.2 Efecto del tipo de luz	50
4.4.3 Efecto del tamaño de partícula de la ilmenita	54
4.4.4 Estabilidad de la Ilmenita	59
5. CONCLUSIONES	62
REFERENCIAS	64
ANEXOS	68

Lista de tablas

Tabla 1. Estructuras moleculares de los colorantes derivados del trifenilmetano presentes en aguas residuales.	19
Tabla 2. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación	21
Tabla 3. Caracterización de la solución residual de colorantes usada.	36
Tabla 4. Resultados de la caracterización de ilmenita mediante la técnica de fluorescencia de rayos X.	37
Tabla 5. Resultados de absorbancia y % de decoloración a 1, 2 y 3 horas de reacción para distintas concentraciones de ilmenita.	45
Tabla 6. Datos para el cálculo del área superficial BET para la ilmenita en tamaño de partícula de 45 a 90 micrómetros.	59

Lista de figuras

Figura 1. Diagrama de la Banda de Energía de una partícula esférica de TiO_2	25
Figura 2. Comparación entre la estructura cristalina de la ilmenita (FeTiO_3) y la magnetita (Fe_2O_3).29	
Figura 3. Montaje experimental usado en el proceso fotocatalítico.	35
Figura 4. Isoterma de adsorción de ilmenita para determinación de área superficial.....	38
Figura 5. Patrones de difracción de rayos X para la muestra de ilmenita (M70) y el patrón de referencia 29-0733.....	39
Figura 6. Patrones de difracción de rayos X para la muestra de ilmenita (M70) y los patrones de referencia 1-88-2487 y 21-1276.	40
Figura 7. Análisis SEM sobre la ilmenita.	41
Figura 8. Análisis SEM sobre área brillante del grano B de ilmenita de la figura 7.	42
Figura 9. Análisis SEM sobre área opaca del grano B de ilmenita de la figura 7.	42
Figura 10. Barrido espectral de la solución residual pura y de la solución residual diluida al 5% ...	43
Figura 11. Porcentaje de decoloración a distintas concentraciones de ilmenita y distintos tiempos de exposición.....	45
Figura 12. Efecto de la carga de Ilmenita sobre la decoloración.	47
Figura 13. Efecto de la carga de Ilmenita sobre el pH.	48
Figura 14. Mecanismo propuesto de ruptura de la estructura cromófora del Violeta Cristal durante el proceso Fenton.....	48
Figura 15. Barrido espectral de la solución residual inicial y la solución residual tratada con ilmenita.	49
Figura 16. Comparación entre solución residual inicial diluida (derecha) y solución residual tratada con ilmenita (Izquierda).	50
Figura 17. Efecto del tipo de fuente de luz sobre la decoloración y sobre el pH.	51
Figura 18. Comparación entre fotólisis directa, foto-oxidación, fotocátalisis con luz UV-A y fotocátalisis con luz UV-C.	52
Figura 19. Comparación entre adsorción con ilmenita, oxidación con H_2O_2 y fotocátalisis con luz solar, luz UV-A y luz UV-C.	54
Figura 20. Distribución del tamaño de partícula en malla A.S.T.M E11 para la Ilmenita.....	55
Figura 21. Efecto del tamaño de partícula de la ilmenita sobre la decoloración.	56
Figura 22. Porcentaje de decoloración a distintos tamaños de partícula de ilmenita y distintos tiempos de exposición.....	57
Figura 23. Barrido espectral de la solución residual inicial, la solución residual tratada con ilmenita a una concentración de 0.7 g/l.	57
Figura 24. Isoterma obtenida para el análisis de área específica BET para el tamaño de partícula comprendido entre 45 y 90 micrómetros.....	58
Figura 25. Estabilidad de la Ilmenita después de 4 ensayos (3 reúsos).	60

Introducción

La gestión de residuos peligrosos (Respel) es en la actualidad uno de los principales mecanismos reglamentados por el gobierno nacional de Colombia, para garantizar la protección del ambiente. Dentro de la normatividad actual, Decreto único ambiental 1076 de 2015, se promueve e incentiva a las organizaciones a cambiar sus prácticas o mejorar sus tecnologías con el fin de evitar o minimizar la generación de Respel. Sin embargo, estos cambios no siempre son factibles de realizar; en primer lugar, ciertos procedimientos o actividades requieren de inversiones tecnológicas muy costosas que pequeñas y medianas empresas no tienen la capacidad de adquirir, y en segundo lugar, la tecnología disponible para algunos procesos o actividades no es lo suficientemente avanzada como para que sea técnicamente viable modificar esos procesos para evitar o minimizar la generación de Respel.

Debido a lo anterior, la gestión de Respel se reglamentó como una serie de etapas jerarquizadas que permiten al generador establecer la prioridad sobre el tipo de acción a ejecutar, para evitar o minimizar la generación de impactos ambientales negativos por causa de sus actividades. Si la prevención o minimización de la generación de Respel no es factible, se debe procurar que el residuo se reutilice o aproveche en algún proceso posterior, ya sea interno o externo a la organización, cuando esto sea técnicamente viable. No obstante, como ocurre en la etapa previa, existen ciertos residuos que por sus características no pueden ser reutilizados o aprovechados en otros procesos y por lo tanto deben pasar a la siguiente etapa de gestión la cual consisten el tratamiento de los residuos.

El tratamiento de Respel se ejecuta con la única finalidad de disminuir la peligrosidad de los residuos para posteriormente ser liberados al ambiente de manera tal que no generen impactos ambientales negativos. Existen diversas metodologías para el tratamiento de residuos peligrosos, entre las más usadas se encuentra la termo destrucción controlada. Esta tecnología se aplica para la gran mayoría de residuos, debido a que las altas temperaturas permiten eliminar agentes patógenos, destruir moléculas orgánicas complejas y liberar gases no tóxicos como el dióxido de carbono y el vapor de agua. Sin embargo, esta tecnología puede resultar potencialmente nociva cuando los residuos peligrosos tratados contienen metales tóxicos como el mercurio, el plomo o el cromo, cuando los residuos contienen azufre o cuando contienen cloro o bromo, debido a que estos son precursores para la formación de compuestos altamente tóxicos como las dioxinas y los furanos (Zhou, et al., 2015). Adicionalmente esta tecnología al destruir residuos sólidos en su mayoría, genera residuos de cenizas lo cual constituye otra desventaja dado que estas cenizas pueden llegar a contener las sustancias tóxicas previamente mencionadas y por lo tanto se deben disponer en un

relleno de seguridad el cual constituye un impacto ambiental importante dado que se pierde la capacidad de uso de suelo en la zona dispuesta para tal fin.

Después del sector de hidrocarburos, el sector salud es uno de los principales sectores que utilizan la incineración como tecnología de tratamiento de los residuos peligrosos generados en sus actividades, debido principalmente a la necesidad de eliminación de agentes patógenos, medicamentos, reactivos químicos y residuos con alta carga orgánica. Actividades como diálisis, cirugía, odontología y laboratorio clínico generan residuos tanto sólidos como líquidos que presentan las características previamente descritas y por lo tanto son enviados a procesos de termo destrucción.

Una de las actividades ejecutadas en el sector salud que más volumen de residuos peligrosos genera y que a su vez más peligrosidad representa, es el laboratorio clínico. El laboratorio clínico presta un servicio mediante el cual se realiza la identificación de complicaciones o condiciones específicas de salud en pacientes, a partir de muestras clínicas obtenidas de los mismos, tales como sangre, orina, heces, saliva, entre otros. Existen diversas especialidades al interior del laboratorio clínico que permiten identificar estas complicaciones dependiendo de su origen. Estas especialidades son, inmunología, química, microbiología, microscopía, hematología, servicio transfusional, endocrinología, uro-análisis y biología molecular.

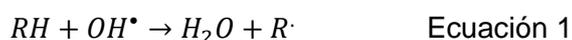
Cada una de las especialidades del laboratorio clínico genera residuos peligrosos, en su mayoría líquidos, con distintas composiciones y, por lo tanto, distintas características de peligrosidad. La presente investigación se centró en los residuos generados en el proceso de microscopía, en el cual se utilizan técnicas analíticas denominadas Tinción de Gram, Tinción de Ziehl-Neelsen y Tinción de Wright, en las cuales se identifican tanto microorganismos como células sanguíneas, mediante la coloración de las estructuras celulares y su observación bajo el microscopio. Cada técnica utiliza un colorante distinto para la identificación de las estructuras celulares; la Tinción de Gram utiliza el colorante violeta cristal, la fuchsina básica solventes (alcohol-acetona) y mordiente (lugol), la Tinción de Ziehl-Neelsen utiliza el colorante fuchsina ácida y el mismo solvente, por último la Tinción de Wright utiliza el colorante Eosina Y. Estos cuatro colorantes utilizados tienen una propiedad en común, todos son derivados del trifenilmetano y contienen nitrógeno como radical acoplado a los anillos aromáticos de cada uno de los compuestos, a excepción de la eosina Y, los residuos generados se clasifican como peligrosos y actualmente se remiten a un proceso de termo destrucción controlada.

Con el fin de minimizar la posibilidad de ocurrencia de impactos ambientales derivados del proceso de termo-destrucción, se hace necesario evaluar alternativas que

permitan realizar el tratamiento de los residuos. Los procesos biológicos son económicos, pero los contaminantes orgánicos a tratar deben ser biodegradables y no tóxicos, lo cual no corresponde al caso del agua residual objeto de estudio. En casos específicos se usan microorganismos adaptables que pueden alimentarse de sustratos altamente tóxicos, sin embargo estos procesos requieren de controles avanzados y pueden resultar dispendiosos y costosos. Adicionalmente los contaminantes orgánicos a tratar deben ser fácilmente biodegradables y no altamente tóxicos con el fin de evitar la inhibición de la actividad enzimática y por consiguiente el crecimiento bacteriano. (Rittman, s.f.)

Una alternativa a los procesos biológicos se encuentra en los procesos de separación por medios físicos (Temperatura, absorción o adsorción), estos involucran principalmente el paso de los contaminantes de una fase a otra; en la adsorción se usa un material de alta porosidad para retener el contaminante; en un proceso de destilación o evaporación se usan elevadas temperaturas para separar el componente deseado ya sea en la fase líquida o en la sólida, sin embargo, estos procesos pueden resultar ineficientes, costosos y generan residuos secundarios que igualmente deben ser gestionados, su principal aplicación se ve enfocada hacia procesos de separación (Ruthven, 1984).

Como alternativa se encuentran diversos procesos químicos de oxidación que permiten realizar el tratamiento de aguas residuales con contenido de contaminantes orgánicos no biodegradables y altamente tóxicos. Dentro de estos procesos se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación o AOP's (de acuerdo a sus siglas en Inglés). Estos procesos utilizan sustancias oxidantes como ozono y Peróxido de Hidrógeno para generar oxidación en las moléculas orgánicas. Generalmente estos procesos también utilizan catalizadores y luz ultravioleta (Ramirez, et al., 2005) para generar radicales hidroxilo OH^{\bullet} , superhidroxilo y otras especies reactivas de oxígeno que subsecuentemente atacarán los compuestos orgánicos (RH) presentes en el agua residual mediante el mecanismo mostrado en la ecuación 1 (Ramirez, et al., 2010).



Los radicales libres (Radicales hidroxilo) son moléculas que contienen un electrón no apareado, por lo cual son altamente inestables y reaccionan inmediatamente con cualquier otra molécula presente con el fin de obtener el electrón faltante (Gottschalk, et al., 2010). Existen distintas variables que afectan el comportamiento del proceso; la concentración de H_2O_2 , el pH inicial de la solución, la concentración y tipo de foto-catalizador, el tiempo de operación, el tipo de luz ultravioleta y la concentración inicial del contaminante, representan

los principales parámetros que pueden incidir sobre la degradación (Faisal, et al., 2007). Se ha encontrado que la luz UV de tipo C, es decir, que maneja longitudes de onda entre los 200 y 300 nm y energías entre 4 y 5 eV, es altamente eficiente en la generación de los radicales hidroxilo al ser emitida sobre catalizadores con contenido de metales semiconductores como el dióxido de titanio y en presencia de un aceptor de electrones (Ramirez, et al., 2010).

El mecanismo de formación del radical hidroxilo, comprende una serie de reacciones que ocurren en la superficie del catalizador. El proceso inicia con la fotoexcitación del catalizador por medio de luz ultravioleta la cual presenta una energía superior a la brecha energética del foto-catalizador. Al ser el dióxido de titanio un semiconductor, este presenta una diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, la cual al ser inducida por un fotón con energía mayor a esta banda (3.2 eV para el TiO_2), genera un estado excitado del semiconductor, cuya principal característica es la promoción de un electrón (e^-) a la banda de conducción y la formación de un “hueco” (h^+) en la banda de valencia (ecuación 2). (Carp, et al., 2004)

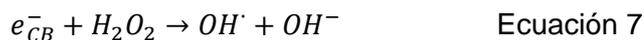
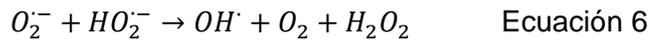


El electrón promovido a la banda de conducción reacciona posteriormente con un aceptor de electrones como el oxígeno el cual es oxidado y queda en un estado altamente reactivo. Por su parte, dado que la reacción ocurre medio acuoso, el “hueco” en la banda de valencia reacciona con agua y se forma el radical hidroxilo (ecuaciones 3 y 4). (Faisal, et al., 2007)

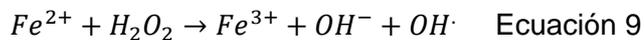


La formación de los radicales hidróxido y superóxido, consiste en el principal mecanismo de degradación de los contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales. Se ha evidenciado que la reacción tiene un mejor desempeño en medio ácido, esto debido a que la presencia del ion hidronio H^+ permite que el radical superóxido reaccione para formar el radical hidroperóxido y, la combinación de estos dos últimos promueve la formación del radical hidroxilo, el cual es mucho más oxidante que sus predecesores (ecuaciones 5 y 6). La adición de otro aceptor de electrones como el peróxido de hidrógeno también tiene la capacidad de mejorar el desempeño de la reacción, sobre todo cuando el oxígeno disuelto en el agua residual no es suficiente para prevenir la recombinación del par “hueco”-electrón

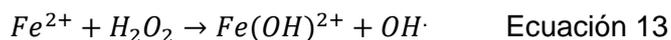
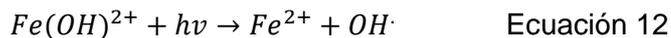
formado por la inducción de la luz ultravioleta. El peróxido de hidrógeno acepta el electrón promovido a la banda de conducción del foto-catalizador y reacción para formar el radical hidroxilo y el ion hidróxido (ecuación 7). (Bahneman, et al., 2007) De igual forma el peróxido de hidrógeno puede ser afectado por la luz ultravioleta ($h\nu$) para formar dos radicales hidroxilo (ecuación 8).



Por otra parte, el radical hidroxilo también se puede generar a partir de los procesos Fenton y foto-Fenton, en el primero, una mezcla de peróxido de hidrógeno y óxido ferroso (II) en solución ácida genera radicales hidroxilo y reduce el óxido ferroso a óxido férrico (III) (ecuación 9). Dado que el hierro actúa como catalizador, este se debe regenerar, lo cual ocurre mediante la recombinación del óxido férrico con peróxido de hidrógeno para formar un ion de hidróxido de hierro (II) el cual se disocia para regresar el óxido de hierro al estado de oxidación (II) generando un radical superóxido en el proceso (ecuaciones 10 y 11). (Ramirez, et al., 2005)



Al irradiar la solución con luz UV (<350nm), la regeneración del óxido de hierro en estado (II) ocurre más rápidamente y se convierte en una fuente adicional de radicales hidroxilo, lo cual crea una sinergia entre el proceso Fenton simple y el foto-Fenton (ecuaciones 12 y 13). (Ramírez, et al., 2010)



Recientemente se han desarrollado diversas técnicas de elaboración de catalizadores que permiten introducir ciertos elementos deseados en su estructura y generar aplicabilidad en una gran variedad de procesos químicos, no obstante, estas técnicas son

dispendiosas y en la mayoría de los casos requieren un elevado gasto energético y económico para lograr las propiedades deseadas tales como la carga de ion ferroso o de dióxido de titanio sobre estructuras específicas (Ozkan, 2009).

De manera natural se pueden encontrar distintos tipos de minerales que pueden contener óxido ferroso y dióxido de titanio en su estructura, dentro de los cuales se encuentran la magnetita, limonita, ilmenita, hematita, entre otros (U.S Environmental Protection Agency, 1994), que en algunos casos consisten en las materias primas para obtener productos de mayor pureza. En la revisión de su composición, se encontró que la ilmenita presenta aproximadamente un 50% de contenido de Fe_2O_3 (Fe (III)) y 45% de TiO_2 (Mehdilo, et al., 2015), siendo apta para su uso como catalizador en el proceso fotocatalítico y foto-Fenton.

En la presente investigación se evaluó el uso de la ilmenita en estado natural como foto-catalizador, este se caracterizó mediante un análisis cristalográfico, medición de área BET y fluorescencia de rayos X. De igual forma se caracterizó el residuo líquido sobre los valores de sus parámetros ambientales según lo establecido por la normatividad vigente¹. Los ensayos se desarrollaron mediante la adición de la ilmenita y un aceptor de electrones como el peróxido de hidrógeno a la solución residual en un reactor de cuarzo ubicado dentro de una cámara oscura, compuesta por 10 lámparas emisoras de luz UV. El proceso se llevó a cabo mediante agitación magnética durante tres horas, al cabo de las cuales se extrajo una muestra para realización de análisis de DQO y medición final de absorbancia.

¹ Resolución 3957 de 2009 Secretaría Distrital de Ambiente.

1. Objetivo general

Utilizar un proceso fotocatalítico para degradar contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales provenientes de un laboratorio clínico.

1.1 Objetivos específicos

1. Definir una escala de medición de color por absorbancia mediante el uso de un espectrofotómetro.
2. Establecer las variables de reacción a evaluar durante el proceso de degradación foto-catalítica.
3. Realizar la caracterización de las aguas residuales del laboratorio clínico de Compensar, midiendo los parámetros exigidos por la normatividad ambiental vigente en materia de vertimientos.
4. Realizar la caracterización del catalizador de ilmenita mediante técnicas de fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y área superficial BET.
5. Ejecutar ensayos de laboratorio para identificar los valores de las variables de reacción que permitan obtener el mayor porcentaje de degradación de color del agua residual tratada.
6. Caracterizar el agua residual tratada que presente el mayor porcentaje de degradación de color y comparar los valores de los parámetros con los establecidos por la normatividad vigente en materia de vertimientos.

2. Fundamentos teóricos

La investigación se enfoca en la evaluación de la factibilidad aplicación de la ilmenita como catalizador para la degradación de colorantes derivados del trifenilmetano provenientes de un laboratorio clínico, mediante un proceso de oxidación fotocatalítico. Con base en lo anterior se pueden establecer tres temas sobre los cuales es necesario profundizar para comprender los fenómenos involucrados, estos son: colorantes derivados del trifenilmetano, procesos avanzados de oxidación y la catálisis heterogénea con ilmenita.

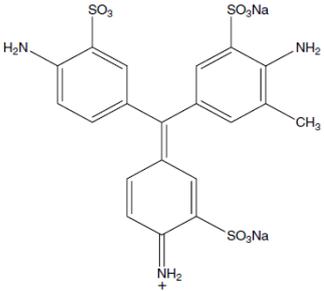
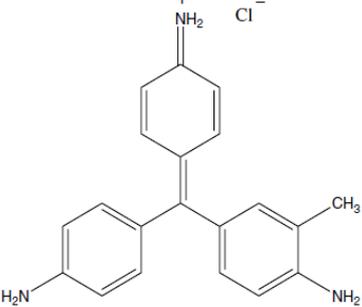
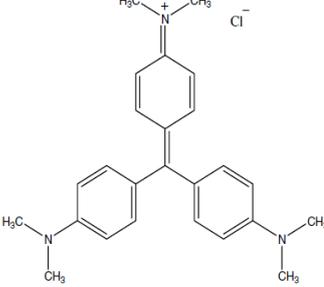
2.1 Generalidades de los colorantes derivados del trifenilmetano

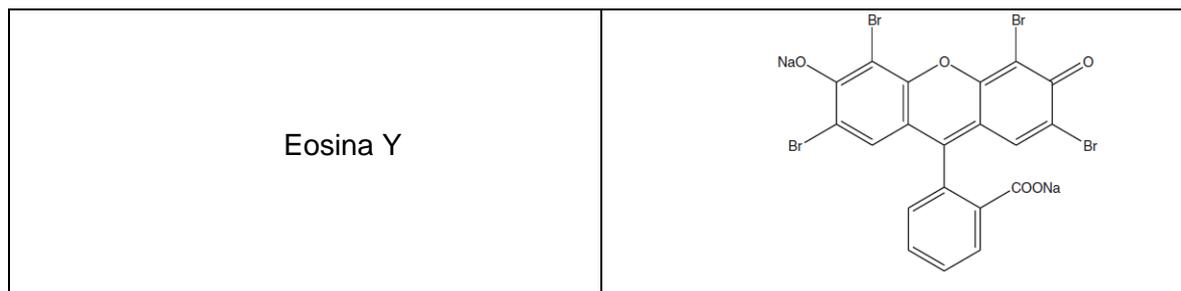
Los procedimientos llevados a cabo en los laboratorios clínicos permiten realizar la identificación de cuadros clínicos en los pacientes, con el fin de establecer acciones para tratarlos y mejorar la calidad de vida del paciente. Esta identificación se realiza por medio del análisis de muestras biológicas provenientes de los pacientes, tales como muestras de sangre, orina y coprológicas, entre otras. Dentro del marco de la presente investigación, se toman en cuenta los residuos generados por tres procedimientos específicos, denominados Tinción de Gram, Tinción de Ziehl-Neelsen y Tinción de Wright, en las cuales se utilizan colorantes orgánicos derivados del trifenilmetano para determinar la presencia de tipos específicos de bacterias en las muestras biológicas y para realizar el conteo de leucocitos en muestras sanguíneas (glóbulos blancos y rojos).

Durante el procedimiento de Tinción, una gota de las muestras de orina es coloreada con 5 ml del colorante respectivo, y se aplica un mordiente llamado Lugol, el cual consiste en una mezcla de yodo y yoduro de potasio. Por último el exceso se lava con una mezcla de alcohol-acetona y posteriormente con agua, dejando un porcentaje final de dilución en el recipiente de descarte de aproximadamente 5% de colorantes. Sin embargo, no está determinada la concentración independiente de cada colorante debido a la mezcla realizada con alcohol-acetona, agua y orina, adicionalmente en el mismo recipiente se descartan las muestras para todas las técnicas analíticas. Una caracterización a estos residuos permitió identificar que estos tienen una DQO de 5320 mg/l, DBO de 940 mg/L, una relación DBO/DQO de 0.18, 0.53 mg/l de fenoles y un pH de 3.9 unidades. Adicionalmente las hojas de seguridad de cada uno de los colorantes usados en los procesos de tinción indican que los colorantes tienen potencial de cancerígeno y son altamente tóxicos, razón por la cual estos son remitidos a un proceso de termo destrucción controlada.

Los colorantes usados son principalmente de origen orgánico, adicionalmente durante el desarrollo de estos procedimientos se utilizan sustancias fijadores como el Lugol y solventes tales como Etanol, Fenol, Acetona y Ácido Clorhídrico, los cuales incrementan la carga orgánica de la solución, junto con la presencia de los microorganismos presentes en la muestra biológica analizada y pueden ocasionar que el tiempo de degradación sea mayor, teniendo en cuenta que la estructura de los colorantes es compleja. No obstante el enfoque de la investigación se concentró en el análisis de color y DQO total de la muestra, sin incluir conteo de microorganismos en la misma. Los colorantes que se pueden encontrar en el recipiente de descarte de los residuos comprenden la Fucsina ácida, Fucsina básica, Violeta Cristal y Eosina Y. Las estructuras moleculares de cada una se muestran en la tabla 1 (Sabnis, 2010).

Tabla 1. Estructuras moleculares de los colorantes derivados del trifenilmetano presentes en aguas residuales.

Sustancia	Estructura molecular
Fucsina Ácida	
Fucsina Básica	
Violeta cristal	



Fuente: (Sabnis, 2010)

Como se puede observar en las estructuras de cada uno de los colorantes, estos son derivados de una sustancia en común, el trifenilmetano. Esta familia comprende una de las más antiguas clases de colorantes sintéticos, tienen un matiz brillante, exhiben una fuerza de tinción muy alta y pueden ser usados en una amplia variedad de sustratos. Sin embargo presentan propiedades muy bajas en cuanto su permanencia en telas por acción del lavado o la iluminación. Estos compuestos se clasifican con base en la sustitución de grupos funcionales en los núcleos aromáticos de la siguiente forma: Diamino derivados del trifenilmetano, triamino derivados del trifenilmetano, aminohidroxi derivados del trifenilmetano e hidroxi derivados del trifenilmetano.

De acuerdo con Kirk-Othmer (Kirk & Othmer, 1991-1998), químicamente, los colorantes derivados del trifenilmetano son colorantes monometino con tres sistemas terminales tipo arilo, de los cuales uno o más están sustituidos con grupos amino primarios, secundarios o terciarios o por grupos hidroxilo en la posición *para*- relativa al átomo de carbono metilo. También se pueden encontrar sustituyentes de grupos carboxilo, ácido sulfónico, halógenos, alquilo, y alcoxi en los anillos aromáticos, el número, la naturaleza y la posición de estos sustituyentes determina tanto el matiz como el color del colorante y la clase de aplicación a la cual pertenece.

Los colorantes derivados del trifenilmetano son altamente sensibles a la oxidación fotoquímica, lo cual limita su aplicación en fibras naturales debido a una corta permanencia de estos en los textiles, teniendo de esta forma un enfoque netamente celular. Existen una gran variedad de factores que afectan la degradación de los colorantes de trifenilmetano, sin embargo, se ha propuesto que la principal forma de descomposición de estos colorantes ocurre después de la absorción de radiación ultravioleta por el grupo carbinol del colorante generado en el punto de adhesión con las fibras naturales. La forma de carbinol excitada sigue dos caminos de degradación ya sea por fragmentación del radical seguida por reacción con agua y oxígeno o reacciona directamente con agua y oxígeno para dar productos como la benzofenona o la 4-dimetilaminobenzofenona. (Kirk & Othmer, 1991-1998)

2.2 Procesos avanzados de oxidación

Los procesos avanzados de oxidación o los *AOP* (*Advanced oxidation processes*) se basan en la destrucción de la estructura química de sustancias orgánicas mediante el uso de oxidantes poderosos como el ozono o el peróxido de hidrógeno, o mediante la generación de especies transitorias altamente oxidantes como los radicales $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ y $\text{O}_2\cdot$. Los *AOP* pueden ser clasificados en dos grupos, aquellos que utilizan algún tipo de irradiación durante la reacción o fotoquímicos, para promover la producción de las especies oxidantes transitorias, y aquellos que no la utilizan o no fotoquímicos, que por la transformación química de las especies o por inducción energética, superan la energía de activación de alguna de las especies y se promueve la generación de radicales oxidantes.

Tabla 2. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación

No fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonización con peróxido de hidrógeno	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío
Ozonización en medio alcalino	UV/Peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	UV/Ozono
Oxidación en agua supercrítica	Foto-Fenton
Fenton y similares	Fotocatálisis heterogénea

Fuente: Elaboración del autor.

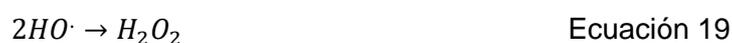
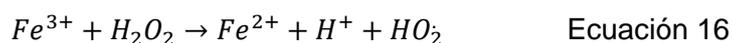
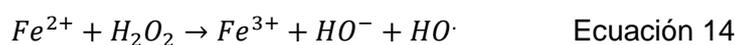
En la tabla 2 se pueden evidenciar los diferentes tipos de sistemas reactivos que son utilizados en los procesos avanzados de oxidación, se presentan de manera diferenciada entre aquellos procesos fotoquímicos y los no fotoquímicos, centrando el enfoque en el Fenton y Foto-Fenton y en la Fotocatálisis heterogénea.

2.2.1 Procesos no fotoquímicos

Reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$).

La oxidación de sustancias orgánicas mediante acción del ion Hierro (II) con el peróxido de hidrógeno se denomina "Química de Fenton", la cual fue descrita por H.J.H Fenton al observar la oxidación de ácido tartárico con peróxido de hidrógeno en la presencia de iones de hierro ferroso. La oxidación con el reactivo de Fenton se basa en la elevada reactividad del

radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$ producido en solución ácida por la descomposición reducción de un electrón del peróxido de hidrógeno, el cual puede abstraer un hidrógeno de un enlace carbono-hidrógeno en una molécula orgánica e iniciar reacciones de radicales libres en cadena (BARBUSIŃSKI, 2009). El mecanismo de la oxidación de Fenton sigue los mecanismos mostrados en las ecuaciones 14 a 19. (Ramírez, et al., 2009)



Existen varios parámetros que afectan el desempeño de la reacción de Fenton, entre ellos el pH inicial, la concentración de peróxido de hidrógeno, la carga de hierro en el catalizador, el tiempo de reacción y la temperatura. Como lo menciona (Ramírez, et al., 2007), un rango de pH entre 2.0 y 3.5 afectan enormemente el comportamiento de la reacción, encontrándose que a pH 3.0 se obtienen los mejores resultados en la degradación de contaminantes orgánicos como el colorante *Orange II*, para el mismo caso, la carga de hierro en el catalizador permite no solo mejorar el proceso, sino también evidenciar posibles contaminaciones de la solución por migración del ion hierro desde el catalizador a la misma. Una carga de 17% en peso de hierro en el catalizador permite obtener la mineralización del 90% del colorante en 3 horas, mientras que una carga del 7.5% logra una mineralización del 70% en el mismo tiempo.

La temperatura presenta un efecto de incremento en la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno en agua, adicionalmente, de acuerdo con la ley de Arrhenius, las velocidades de reacciones se ven afectadas cuando ocurren cambios de temperatura. Sin embargo, en el caso de la reacción Fenton y en general de los procesos foto catalíticos, esta no presenta un efecto lo suficientemente marcado como para incrementar sustancialmente las velocidades de reacción y por lo tanto el desempeño de los procesos. De acuerdo con Ramírez, a 70°C en condiciones óptimas se obtiene un porcentaje de degradación del 91% para el colorante *Orange II*, sin embargo, a 30°C el porcentaje de remoción es de 82% lo cual es satisfactorio teniendo en cuenta que esto puede disminuir los costos de inversión y de operación de un proceso de degradación por reacción de Fenton. (Ramírez, et al., 2007)

Con respecto al efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno, esta también tiene un efecto importante en el comportamiento de la reacción, debido a que el peróxido es la principal fuente de radicales hidroxilo durante la reacción de Fenton, concentraciones muy bajas van a disminuir el porcentaje de degradación de los contaminantes, sin embargo concentraciones muy altas también van a disminuir el porcentaje de la degradación debido a un efecto inhibitorio por parte de los radicales hidroxilo que al reaccionar con el exceso de peróxido de hidrógeno van a generar agua y radicales hidroperóxido, que aunque también son oxidantes, su potencial de oxidación es mucho menor que el de los radicales hidroxilo (ecuación 23). (Ramírez, et al., 2007)

2.2.2 Procesos fotoquímicos

UV/peróxido de hidrógeno.

La fotólisis directa del peróxido de hidrógeno conlleva a la generación de radicales hidroxilo mediante la ruptura del mismo de acuerdo con la ecuación 33. De igual forma, cuando el peróxido de hidrógeno se encuentra en su forma ionizada HO_2^- , la cual se encuentra en un equilibrio ácido base, también presenta absorción de radiación ultravioleta en la longitud de onda de 254 nm, ocasionando su descomposición para formar un radical hidroxilo y un radical anión oxígeno ($O\cdot^-$) el cual puede producir junto con agua otro radical hidroxilo. (Gottschalk, et al., 2010)

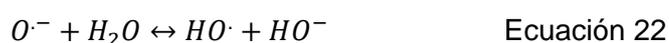
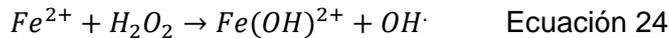
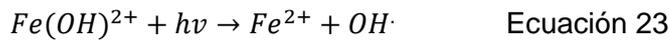


Foto-Fenton.

Como se explicó previamente, el proceso Fenton basa su actividad en la generación de radicales hidroxilo mediante la oxidación del Ion ferroso al ion férrico usando el peróxido de hidrógeno como agente oxidante; el mismo peróxido se encarga de reaccionar con el ion férrico para regenerar el ion ferroso. En el proceso Foto-Fenton, esta regeneración ocurre más rápidamente por acción de la luz ultravioleta ($\lambda < 380$ nm) y se convierte en una fuente adicional de radicales hidroxilo, lo cual crea una sinergia entre el proceso Fenton simple y el foto-Fenton (Blanco, 2009).



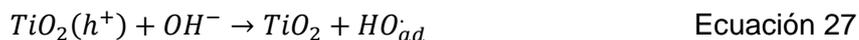
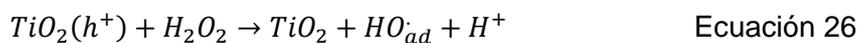
Fotocatálisis Heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el foto catalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas (Andreozzi & al., 1999):

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa, esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula.

Para el caso específico del óxido de titanio la reacción se presenta, como se muestra a continuación:



En los semiconductores, existe una región vacía donde no hay niveles de energía disponibles para permitir la recombinación de un electrón y un hueco producidos por la fotoactivación del sólido. Esta región vacía, que se extiende desde la parte superior de la banda

de valencia llena hasta la parte inferior de la banda de conducción disponible, se denomina *bandgap*. (Jayant & Aniruddha, 2009)

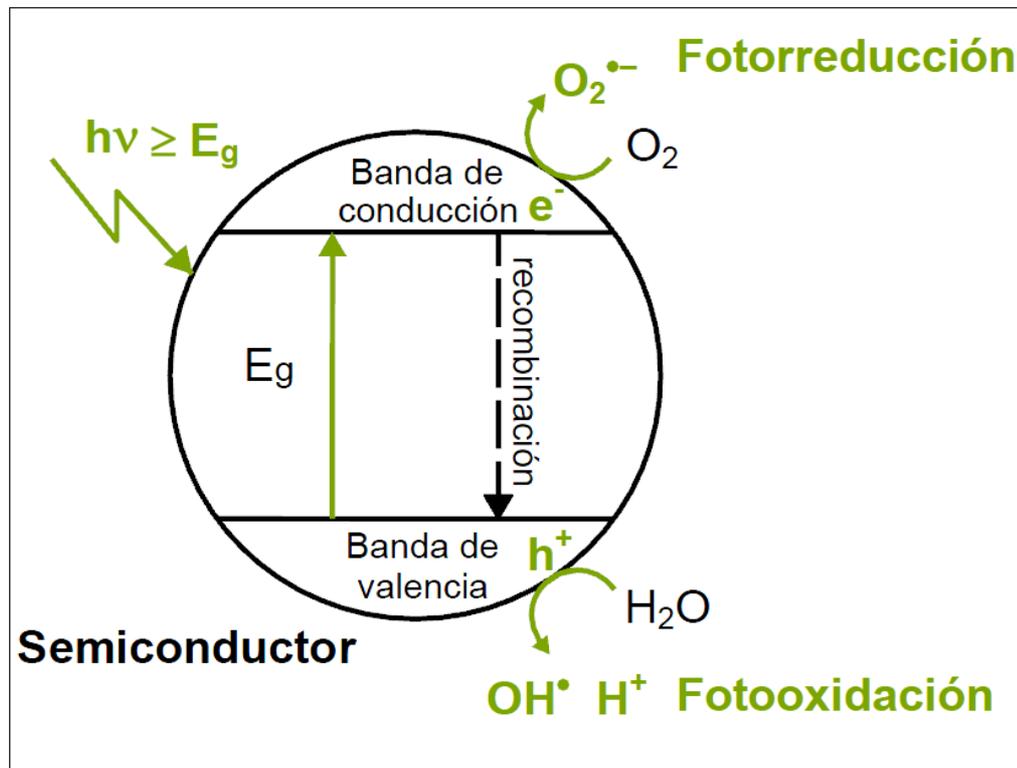


Figura 1. Diagrama de la Banda de Energía de una partícula esférica de TiO₂.

(Blanco & Malato, 2003)

Con la absorción de un fotón de longitud de energía mayor que la *bandgap* (3.2 eV) un electrón de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción, generándose un hueco en la primera. Tanto el electrón promovido como el hueco pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas debido a que el hueco es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor, la dinámica se presenta en la Figura 1.

Los foto catalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y particularmente, el dióxido de titanio (TiO₂) (Romero, 2003) (Kazuya & Akira, 2012), el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de la luz en el ultravioleta cercano.

A nivel operativo existen diversos parámetros que se deben controlar durante el proceso, entre estos se encuentran la concentración de agente oxidante, el pH, el área

superficial del catalizador, la carga del catalizador, la temperatura y la intensidad de la radiación.

La concentración del agente oxidante tiene una gran relevancia en el proceso de oxidación fotocatalítico, dado que a partir de este se generan las reacciones que dan lugar a la formación de los radicales oxidantes, sin embargo, un exceso de este resulta en la generación de un efecto inhibitor debido a la recombinación entre el radical hidroxilo formado, con el mismo agente oxidante. Este efecto inhibitor se ve representado en las ecuaciones 43 y 44, en estas se puede apreciar que al existir mayor disponibilidad del peróxido de hidrógeno, este puede reaccionar con los radicales hidroxilo formados durante el proceso fotocatalítico, para generar el radical superhidroxilo ($\text{HOO}\cdot$) el cual presenta un menor potencial de oxidación que el radical hidroxilo, disminuyendo así la eficiencia del proceso; por otra parte, este radical superhidroxilo puede reaccionar con el radical hidroxilo formando agua y oxígeno, con lo cual la capacidad oxidativa disminuye considerablemente. (Ramírez, et al., 2010)



En cuanto al pH, este afecta las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto a degradar; alterando la velocidad de degradación y la tendencia a la floculación del catalizador. Por lo general el proceso es más eficiente en medio ácido; dentro de un rango de pH entre 3 y 5. (Blanco, et al., 2005) (Ramírez, et al., 2010)

Las características que mejoran el desempeño de un catalizador son su forma esférica, la ausencia de porosidad interna en la misma y la distribución uniforme del tamaño de partícula. Usualmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. El semiconductor más usado es el TiO_2 , que es un catalizador químicamente muy estable, barato, no tóxico y abundante. (Olarte & Pulido, 2010) (Blanco, 2009)

La anatasa (tipo comercial de TiO_2) ha presentado un mejor desempeño fotocatalítico; es la forma alotrópica natural y sintética más activa del dióxido de titanio. La cual, termodinámicamente es menos estable que el rutilo, pero su formación a temperaturas más bajas ($< 600^\circ\text{C}$) le otorga una mayor área superficial y una mayor densidad de sitios activos para la adsorción y la catálisis.

El Área Superficial es importante para controlar la velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. (Hermann, 2005) La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un

catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente un adsorbente elimina un contaminante. Cuanto mayor sea el área superficial del catalizador, mayor será su capacidad de adsorción y por lo tanto, mayor será la eficiencia de degradación de contaminantes que se puede esperar en un tratamiento de Fotocatálisis Heterogénea. El dióxido de titanio Degussa P-25, regularmente, presenta un área superficial de 50 m²/g. (Blanco, et al., 2005) (Candal, et al., 2005)

Generalmente, la tasa de descomposición de contaminantes se incrementa de manera directa con el aumento de la concentración del catalizador; debido a que existe una mayor área superficial disponible para que se desarrollen los procesos de adsorción y degradación. No obstante, hay que tener en cuenta que existe un valor óptimo de concentración y que por encima de este, la solución se hace más opaca, ocasionando así una reducción en la penetración de la luz y por lo tanto una disminución en la tasa de descomposición del contaminante.

Las reacciones químicas de los procesos foto catalíticos se afectan poco con la variación de la temperatura, incluso en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Debido a la baja energía de activación requerida (unos pocos kJ/mol) comparada con reacciones térmicas normales. Los cambios en la actividad fotoeléctrica del TiO₂ a temperaturas entre los 21 y 75°C son relativamente pequeños y despreciables, comparados con parámetros como la carga del catalizador o la concentración del agente oxidante. (Kos & Perlowski, 2007)

El aumento progresivo de la intensidad de iluminación, produce cambios en el orden parcial de reacción, lo que significa que la recombinación de pares electrón-hueco comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles. A medida que decrece el orden parcial de reacción el sustrato no puede generar más pares, aun cuando aumente la intensidad de la radiación. Por lo que eventualmente, la velocidad de reacción se vuelve independiente de la intensidad de la radiación en el reactor. (Olarde & Pulido, 2010)

2.3 Catalizador

El término catalizador hace referencia a aquella sustancia que interactúa con dos o más especies en reacción con el fin de incrementar la velocidad de la misma, sin que el catalizador afecte de manera significativa su estructura química. El catalizador influye en la reacción de tal forma que puede modificar el mecanismo por la cual se lleva a cabo, mejorando el rendimiento del producto deseado o disminuyendo tiempos de reacción.

El proceso catalítico se puede llevar a cabo de manera homogénea o heterogénea, es decir, el catalizador puede estar en la misma fase que los reactantes o en una fase distinta, los cuales presentan ventajas y desventajas durante su aplicación en algún proceso industrial. En los procesos homogéneos se garantiza un mejor contacto entre los reactantes y el catalizador, mejorando el rendimiento de los productos deseados, sin embargo, la principal desventaja se encuentra al momento de recuperar el catalizador debido a que se deben implementar operaciones de separación, en algunos casos muy complejas, lo cual incrementa los costos y en general la eficiencia global del proceso. Por otro lado, en el proceso catalítico heterogéneo las operaciones de separación son mucho más sencillas, sin embargo, se deben garantizar condiciones especiales para lograr una transferencia de masa adecuada entre las fases que actúan en la reacción.

En los procesos foto catalíticos los procesos heterogéneos son los más utilizados debido a que los principales catalizadores son metales semiconductores que se encuentran en estado sólido y presentan una estructura cristalina que impide que se diluyan en la solución reactante, generalmente agua contaminada. En este sentido, los principales estudios sobre la fotocatalisis se centran en incrementar la eficiencia del proceso de transferencia de masa para garantizar contacto adecuado entre las partículas del catalizador y las especies reactantes. Adicionalmente, en la fotocatalisis se debe tener en cuenta la activación del catalizador por acción de irradiación con luz, la cual debe llevar una energía superior a la energía de activación del espacio de banda del semiconductor.

El dióxido de titanio es uno de los semiconductores más utilizados en los procesos foto catalíticos, sin embargo, su energía de banda de 3.2 eV lo hace poco eficiente cuando se utiliza luz solar como fuente de luz, es por esto que distintos estudios se centran en utilizar otros metales “dopantes” que permitan disminuir la energía de banda del dióxido de titanio y hacerlo más susceptible de activación por acción de la luz solar (Al-Dokheily, 2014). Tan solo por el uso de dióxido de titanio el proceso fotocatalítico representa un costo elevado; aún más cuando se utilizan otros procesos para soportar y dopar el foto catalizador de tal forma que sea efectivo por acción de la luz solar. Como se explicó en capítulos anteriores, al momento de ser irradiado con luz de energía superior a la energía de banda del dióxido de titanio, se genera un par “hueco”-electrón entre su banda de valencia y su banda de conducción, los cuales son susceptibles de oxidar materia orgánica por la formación del radical hidroxilo, el proceso de formación de este radical es lo que brinda la característica de catálisis al proceso, debido al marcado incremento en la velocidad de oxidación de las especies orgánicas por acción de este radical.

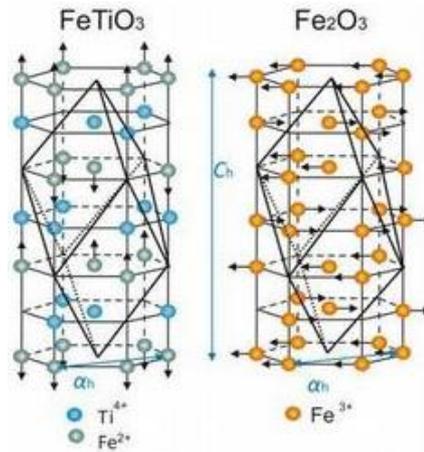


Figura 2. Comparación entre la estructura cristalina de la ilmenita (FeTiO_3) y la magnetita (Fe_2O_3).

(ETH Zurich, 2016)

La principal fuente mineral para la obtención del dióxido de titanio es la ilmenita, este es un mineral que se constituye principalmente de hierro y titanio bajo la fórmula FeTiO_3 aunque también puede presentar variaciones de MgTiO_3 y MnTiO_3 . Es mineral de color negro similar a la magnetita, sin embargo, se diferencian por sus características magnéticas, mucho más débiles en la ilmenita, y por su estructura cristalina (figura 2), la ilmenita presenta una estructura hexagonal con tendencia romboédrica (Mineralogical Society of America, 2016), mientras que la magnetita presenta una estructura cúbica típicamente octaédrica (Mineralogical Society of America, 2016). La presencia de hierro y titanio hacen de este mineral muy atractivo para los procesos avanzados de oxidación debido a la posibilidad de efectuar dos de estos procesos, el Foto-Fenton y la fotocatalisis con dióxido de titanio. La extracción del mineral y su trituración hasta el tamaño de partícula deseado comprenden los principales procesos de transformación del material lo cual implica una reducción drástica de los costos asociados al catalizador, teniendo en cuenta que el dióxido de titanio puro, su soporte sobre materiales porosos y su dopaje requieren de varias etapas dispendiosas que disminuyen la eficiencia global del proceso.

2.3.1 Técnicas analíticas de caracterización del catalizador

Existen diversas técnicas analíticas que permiten identificar las características morfológicas, estructurales y químicas de los catalizadores utilizados en todas las aplicaciones industriales, entre las más significativas se encuentran aquellas que permiten identificar la composición aproximada del catalizador y por lo tanto sus propiedades químicas. La principal técnica utilizada para esta identificación es la fluorescencia de rayos X, esta

consiste en una técnica utilizada para determinar la composición elemental de algún material, esto se logra mediante la detección de los rayos X secundarios o fluorescentes emitidos por los átomos cuando una fuente de rayos X primaria es emitida sobre la muestra. En el átomo, un electrón de la cubierta interna de orbitales es desplazado por acción de la energía de los rayos X inducida, en este punto el átomo recobra su estabilidad al pasar un electrón desde los orbitales de mayor energía al de menor energía en el cual se encuentra el vacío, este salto energético ocurre por la liberación de rayos X fluorescentes del electrón. La energía de este rayo X es igual a la diferencia específica en energía entre dos estados cuánticos del electrón y su medición brinda las bases para determinar los diferentes átomos de los cuales está compuesto el material analizado. Los resultados se muestran en gráficas con picos a distintos niveles de energía, el nivel en el cual se encuentra el pico evidencia el elemento presente en la muestra, mientras que la intensidad del pico permite identificar la concentración de este. (Thermo Fisher Scientific Inc., 2015)

La difracción de rayos X es uno de los análisis más importantes en cuanto a la identificación de la estructura cristalina en la ciencia de minerales, teniendo en cuenta que cada sólido cristalino presenta su propio patrón característico de difracción de rayos X, lo cual facilita su identificación. La estructura tridimensional de los materiales cristalinos, está definida por planos de átomos regulares y repetitivos que forman el entramado cristalino, cuando un haz de rayos X interactúa con estos planos, una parte es transmitida, otra parte es absorbida, otra parte es refractada y dispersada y una última parte es difractada. Esta difracción permite identificar las distancias entre los planos de átomos y cómo estos se encuentran organizados en la estructura cristalina, de acuerdo con la ley de Bragg $n\lambda=2d\sin\theta$, en la cual el entero n es el orden del rayo difractado, λ es la longitud de onda del rayo X incidente sobre la muestra, d es la distancia entre los planos de átomos de la estructura cristalina y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X. Conociendo λ y midiendo θ se puede determinar el valor d .

El análisis de área específica de un polvo se realiza con el fin de determinar la capacidad de adsorción del mismo, es decir, el área disponible en la superficie del sólido en la cual se pueden depositar los adsorbatos con los que entre en contacto. Este análisis se realiza mediante la adsorción física de un gas en la superficie del sólido y mediante el posterior cálculo de la cantidad del gas correspondiente a una película monomolecular en la superficie del sólido. El procedimiento experimental se realiza mediante la técnica de adsorción volumétrica de gas en la cual es necesario realizar una desgasificación previa de la muestra, con el fin de eliminar los gases y vapores que puedan interferir con la lectura de presión parcial del Nitrógeno y, por consiguiente, alterar el valor del área superficial medido para la muestra. La muestra es pesada y posteriormente se hace ingresar nitrógeno líquido

hasta la presión parcial requerida en este punto se mide el volumen de nitrógeno adsorbido, este procedimiento se realiza repetidamente a diferentes presiones parciales obteniéndose una isoterma la cual presenta comportamiento lineal entre los valores de 0.05 y 0.3 para la relación P/P_0 , mediante la pendiente y el intercepto de esta línea se puede calcular el volumen de la capa monomolecular (V_m) usando la ecuación de Brunauer, Emmett and Teller (BET) (ecuación 45)

$$\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad \text{Ecuación 31}$$

Una vez obtenida la ecuación de la isoterma, el volumen de la capa monomolecular se puede calcular mediante la ecuación 46, con el cual se puede obtener el valor del área superficial específica del sólido analizado mediante la ecuación 47, en la cual S corresponde al área superficial, N corresponde a la constante del número de Avogadro 6.022×10^{23} moléculas⁻¹, el parámetro a , corresponde al área seccional efectiva de una molécula del adsorbato, en este caso para el nitrógeno es 0.162 nm^2 , m corresponde a la masa de la muestra en gramos y 22400 corresponde al volumen ocupado por una mol del adsorbato a condiciones de temperatura y presión estándar en ml. (Particle Analytical, 2016)

$$V_m = \frac{1}{\text{Pendiente} + \text{Intercepto}} \quad \text{Ecuación 32}$$

$$S = \frac{V_m \times N \times a}{m \times 22400} \quad \text{Ecuación 33}$$

3. Materiales y Metodología

La investigación se llevó a cabo en cuatro etapas, en la primera se realizó la caracterización del agua residual proveniente del laboratorio clínico, posteriormente se realizó la caracterización del catalizador bajo 4 técnicas analíticas, en tercer lugar se realizó un proceso de pre-reacción el cual consistió en la determinación de la dilución del agua residual, como porcentaje en volumen, a la cual la luz ultravioleta genera fotoexcitación sobre el catalizador, y se presenta decoloración del agua residual. Lo anterior se realizó debido a la elevada absorbancia que presenta el agua residual pura sin diluir. Una vez identificada la concentración inicial adecuada, se procedió a realizar la última etapa del proceso, denominada etapa de reacción experimental. En esta etapa se variaron parámetros tales como la carga de ilmenita, el tamaño de partícula de la ilmenita, la fuente de luz y su estabilidad, evidenciando el comportamiento de los parámetros en la eficiencia de la degradación. A continuación se describe con mayor detalle las condiciones de cada etapa.

3.1 Caracterización de la solución residual

La solución de agua residual pura fue caracterizada en laboratorio ambiental mediante el desarrollo de un muestreo puntual sobre el recipiente de acopio del agua residual proveniente del proceso de caracterización, con el fin de determinar su cumplimiento con los parámetros establecidos en la normatividad ambiental vigente en materia de vertimientos (resolución 631 de 2015 y resolución 3957 de 2009 de la secretaría distrital de ambiente). Se caracterizaron parámetros tales como demanda química de oxígeno, demanda bioquímica de oxígeno, pH, fenoles, sólidos suspendidos totales, sustancias activas al Azul de Metileno, sólidos sedimentables y temperatura para la solución residual pura. La descripción del sitio de muestreo, el procedimiento de toma de muestras y las técnicas analíticas utilizadas se encuentran en el Anexo A – Caracterización de aguas central de procesamiento de laboratorio clínico Compensar.

De acuerdo con la caracterización y la absorbancia obtenidos para el agua residual pura, se determinó la necesidad de diluir el agua residual (ver capítulo 3.3) hasta el 5% en agua. Esta solución fue la utilizada para la ejecución del procedimiento de reacción experimental, los resultados de la caracterización de esta agua residual se resumen en el capítulo 4.1 y la caracterización se encuentra en el Anexo B.

Por último, se realizó la caracterización del agua residual tratada con ilmenita a una concentración con la cual se obtuvo el mayor porcentaje de degradación, midiendo los

parámetros de DQO y pH, evidenciando así la mineralización alcanzada por el proceso (Anexo C).

3.2 Caracterización del catalizador

Para la caracterización del catalizador, se realizaron cuatro técnicas distintas que permitieron identificar su composición, su morfología y su capacidad de adsorción, estas fueron: Fluorescencia de rayos X (XRF), Difracción de rayos X (XRD), Microscopía de Barrido electrónico (SEM) y área superficial BET.

El análisis XRF se realizó en un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X tipo *MagixPro PW – 2440* de marca *Philips*, equipado con un tubo de Rodio con una potencia máxima de 4 kW, cuya sensibilidad de detección de elementos metálicos pesados es de 200 ppm disponible en el departamento de Geociencias de la Universidad Nacional de Colombia. El análisis DRX se realizó en un equipo marca *Panalytical* de referencia *X'pert pro MPD*, disponible en el departamento de física de la Universidad Nacional de Colombia.

El análisis de área específica de un polvo se realiza con el fin de determinar la capacidad de adsorción del mismo, es decir, el área disponible en la superficie del sólido en la cual se pueden depositar los adsorbatos con los que entre en contacto. El análisis de área superficial específica se realizó en un equipo marca *Quantachrome* modelo *absorb-1* usando Nitrógeno como adsorbato, disponible en el departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, laboratorio de análisis instrumental. Finalmente, el análisis SEM se realizó en un equipo marca *TESCAN* modelo *Vega 3* operando a vacío, ambos disponible en el departamento de física de la Universidad Nacional de Colombia.

3.3 Proceso de pre-reacción.

En esta etapa se realizó un barrido espectral de la solución residual pura obtenida del laboratorio clínico, este barrido se realizó en el espectro visible teniendo en cuenta que es una mezcla de colorantes. Con este análisis se logró obtener el valor de absorbancia y de transmitancia de la solución residual indicando que el porcentaje de luz que alcanza las partículas del catalizador no es suficiente para lograr su foto activación, con lo cual se pudo establecer la necesidad de diluir la muestra para mejorar la transmitancia de la dilución y permitir que el catalizador fuera activado por la energía proveniente de la fuente de luz.

Se realizaron pruebas de degradación de color foto-catalítica con diluciones del agua residual en agua desionizada a distintos porcentajes de dilución en porcentaje (V/V), con una concentración de peróxido de hidrógeno de 10 mM en una solución de 100 ml de agua residual diluida y una carga de catalizador de 1 g/l, usando luz ultravioleta tipo A y tipo C. Los valores de los parámetros de reacción se tomaron como referencia de distintas fuentes bibliográficas en las cuales se ha encontrado que condiciones similares permiten degradar una variedad de sustancias orgánicas complejas tales como los nitro aromáticos (Hakki, et al., 2009), ácidos carboxílicos aromáticos y uracilo (Bahneman, et al., 2007), colorantes azo (Jun, et al., 2007) y colorantes derivados del trifenilmetano (Xu, et al., 2010), validando así el uso de estos parámetros para la evaluación precisa del comportamiento de la reacción..

3.4 Proceso de reacción experimental.

El proceso de reacción experimental se realizó utilizando los mismos equipos y reactivos empleados para el proceso de pre reacción, sin embargo, la concentración inicial de la solución residual fue el parámetro diferenciador al quedar establecido en 5% (V/V) de dilución de solución residual en agua, de acuerdo a los resultados obtenidos en el proceso de pre reacción. Posteriormente se realizó la identificación de la carga de ilmenita en la solución residual que mostrara mejor desempeño en la decoloración, con lo cual este valor se dejó fijo para realizar variaciones en los parámetros de fuente de luz y tamaño de partícula y evaluar el efecto de cada uno de estos parámetros sobre el desempeño de la reacción. De igual forma, se evaluó la estabilidad de la ilmenita mediante su reuso en la residual, se realizaron 3 ensayos de repetición para el proceso realizando pesaje y secado de las muestras entre cada ensayo, el pesaje permitió obtener el volumen de solución y de peróxido de Hidrógeno necesario para mantener las concentraciones iniciales invariables para cada ensayo.

La evaluación de la degradación de color del agua residual se llevó a cabo en un reactor de cuarzo ubicado al interior de una caja de aluminio con iluminación interna. La medición del proceso de decoloración se determinó mediante la técnica de espectrofotometría, en la cual se tomaban valores de absorbancia de la solución residual. La absorbancia se midió en un espectrofotómetro de marca *Thermo Fisher Scientific* de referencia *Genesys 20* modelo 4001/4 a una longitud de onda de 525 nm; el PH se determinó en un medidor de pH marca *Orion* modelo SA520. Dependiendo del tipo de lámpara utilizada, se pudo evaluar el efecto de la luz UV tipo C generada por 10 lámparas marca *Sylvania* modelo de 7 W, y la luz UV tipo A generada por 10 lámparas marca *JeneralTek®* modelo F8T5-BLB de 7 W al interior de la caja. Adicionalmente el vaso de cuarzo se ubicó por fuera de la caja de aluminio para evaluar tanto

el efecto de la luz solar como el de la luz blanca visible. La agitación se realizó mediante una plancha con agitación magnética marca *Heidolph* modelo MR 3001; cada media hora se realizó la medición de la absorbancia y el pH de la solución de reacción tomando una alícuota de 10 ml del medio de reacción, a la cual se le realizó un proceso de centrifugación durante 5 minutos con el fin de eliminar los sólidos suspendidos generados por la agitación de la ilmenita al interior de la solución y evitar la interferencia de los sólidos en la lectura de la absorbancia.



Figura 3. Montaje experimental usado en el proceso fotocatalítico.
(Varela Reyes, 2013)

Finalmente, se realizaron blancos de decoloración sobre la solución residual usando únicamente peróxido de hidrógeno a la concentración dada (Oxidación), ilmenita a la concentración con mejor degradación de color (Adsorción), ilmenita con peróxido de hidrógeno (Adsorción con oxidación) e ilmenita con luz ultravioleta (Fotocatálisis sin peróxido de hidrógeno) con el fin de comparar su desempeño contra el proceso de decoloración fotocatalítico.

4. Resultados y análisis de resultados

4.1 Caracterización de la solución residual

En la tabla 3 se presenta un resumen de los resultados de la caracterización del agua residual utilizada para la investigación y la dilución al 5%. Únicamente se utilizó un lote teniendo en cuenta que esta solución residual tuvo que ser diluida al 5%, debido a la elevada absorbancia de la solución residual pura, por lo que esta última dilución también fue caracterizada. Sin embargo, únicamente se determinaron los parámetros de DQO y pH, debido a la facilidad en su determinación y la relación que presenta con el contenido de material orgánico en la solución acuosa, de igual forma se determinó la absorbancia al inicio de cada ensayo como medida de color para la muestra, los resultados de estas mediciones se encuentran en las gráficas obtenidas para el análisis de cada capítulo. Las caracterizaciones se encuentran en los anexos 1 y 2 respectivamente. Para las soluciones residuales con mayor porcentaje de decoloración durante el proceso de reacción, se realizó la medición del parámetro de DQO, con el fin de evaluar el porcentaje de degradación o mineralización obtenido por la implementación del proceso.

Tabla 3. Caracterización de la solución residual de colorantes usada.

Parámetro	Residuo Puro	Residuo al 5%
DQO (mg/l)	27400	5240
DBO ₅ (mg/l)	5200	N/A
pH (unidades)	6.75	3.84
Fenoles (mg/l)	5.4	N/A
SST (mg/l)	242	N/A
SAAM (mg/l)	<0.4	N/A
SS (mg/l)	<0.5	N/A
Temperatura (°C)	21	N/A

4.2 Caracterización del catalizador

4.2.1 Análisis por Fluorescencia de rayos X (XRF)

En la tabla 4 se presentan los resultados obtenidos del análisis XRF realizado sobre la muestra de ilmenita usada durante la investigación, se logra identificar al dióxido de titanio y al óxido de hierro (III) como constituyentes principales de la ilmenita utilizada, adicional a la presencia importante del Silicio como impureza principal, seguida de óxido de aluminio y de manganeso. Esta composición concuerda con la caracterización promedio de la ilmenita, la cual presenta variadas cantidades de aluminio y manganeso. Debido a que la ilmenita se presenta en bancos de arenas es muy común obtener impurezas como el dióxido de silicio por causa de sedimentos arrastrados por corrientes de agua hacia los sitios de explotación. La presencia de magnesio también es común en los minerales de ilmenita y varían dependiendo del sitio de explotación, sin embargo, las cantidades de hierro y titanio son representativas de la ilmenita y permiten identificar la muestra usada como este mineral. Sólo se caracterizó una muestra de ilmenita debido a que el uso de distintas muestras implicaría la inclusión de nuevas variables de reacción al tener el potencial de encontrar distintas concentraciones de los elementos químicos dentro del mineral, lo cual se encuentra fuera del alcance de la presente investigación.

Tabla 4. Resultados de la caracterización de ilmenita mediante la técnica de fluorescencia de rayos X.

Elemento y/o compuesto	(% en peso)
Fe ₂ O ₃	42.645
TiO ₂	41.250
SiO ₂	12.273
Al ₂ O ₃	2.009
MnO	0.914
V	0.198
MgO	0.167
K ₂ O	0.137
Zr	0.105
P ₂ O ₅	0.101
Na ₂ O	0.090

CaO	0.060
Cl	0.020
Nb	0.012
Zn	0.010
S	0.009

4.2.2 Análisis de Área superficial (BET)

Para la muestra de ilmenita utilizada se obtuvo una isoterma casi lineal representada en la figura 4, en la cual se evidencia que el valor de R^2 es muy cercano a la unidad y por lo cual no se esperaría un error significativo en la determinación del área superficial. Usando las ecuaciones 46 y 47 y los valores obtenidos por la ecuación lineal representada en la figura, se obtuvo un valor de $26.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de área superficial específica para la muestra de ilmenita utilizada en la reacción, lo cual indica que esencialmente la ilmenita es un material poco poroso, teniendo en cuenta que materiales como zeolitas o carbón activado pueden llegar a presentar valores de hasta $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Sin embargo, el valor obtenido es relevante al compararlo con resultados obtenidos en otros estudios en los cuales se obtuvieron valores de aproximadamente $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (García-Muñoz, et al., 2016) y $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Mehdilo & Irannajad, 2016).

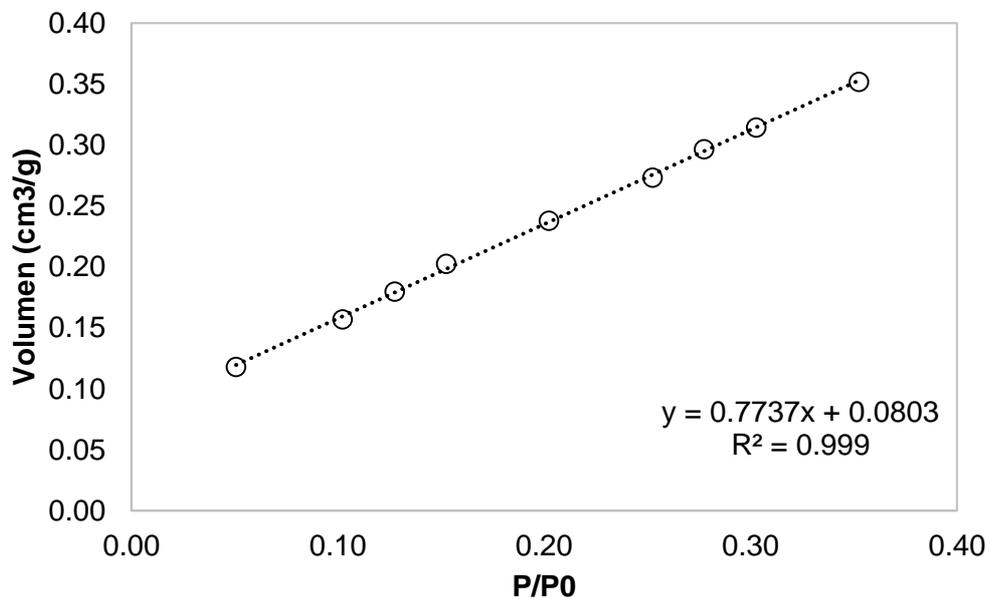


Figura 4. Isoterma de adsorción de ilmenita para determinación de área superficial.

4.2.3 Análisis por Difracción de rayos X (XRD)

En la figura 5 se muestran los patrones de difracción de rayos X para la muestra de ilmenita utilizada (denominada M70 para el ensayo) y el patrón de referencia de la JCPDS No. 29-733, se puede confirmar que la muestra de ilmenita utilizada presenta la estructura hexagonal característica representada por el compuesto FeTiO_3 el encontrarse coincidencia en los picos ubicados en 2θ : 23.8° , 32.5° , 35.3° , 40.3° , 48.7° , 53° , 61.6° , 63.3° , 70.1° , y 74.6° . De igual forma al comparar contra el patrón de referencia 21-1276 se puede confirmar la existencia de la fase Rutilo de dióxido de titanio puro por coincidencias en los picos 2θ : 27.5° y 36.1° (figura 6). Por último tal como se evidenció en la fluorescencia de rayos X, la muestra presenta impurezas principalmente representadas por dióxido de silicio, el cual presenta una estructura hexagonal y coincide con los picos de 2θ ubicados en: 20.8° , 26.6° y 50.1° para el patrón de referencia 1-88-2487 del dióxido de Silicio confirmando la presencia de esta estructura dentro de la muestra (figura 6).

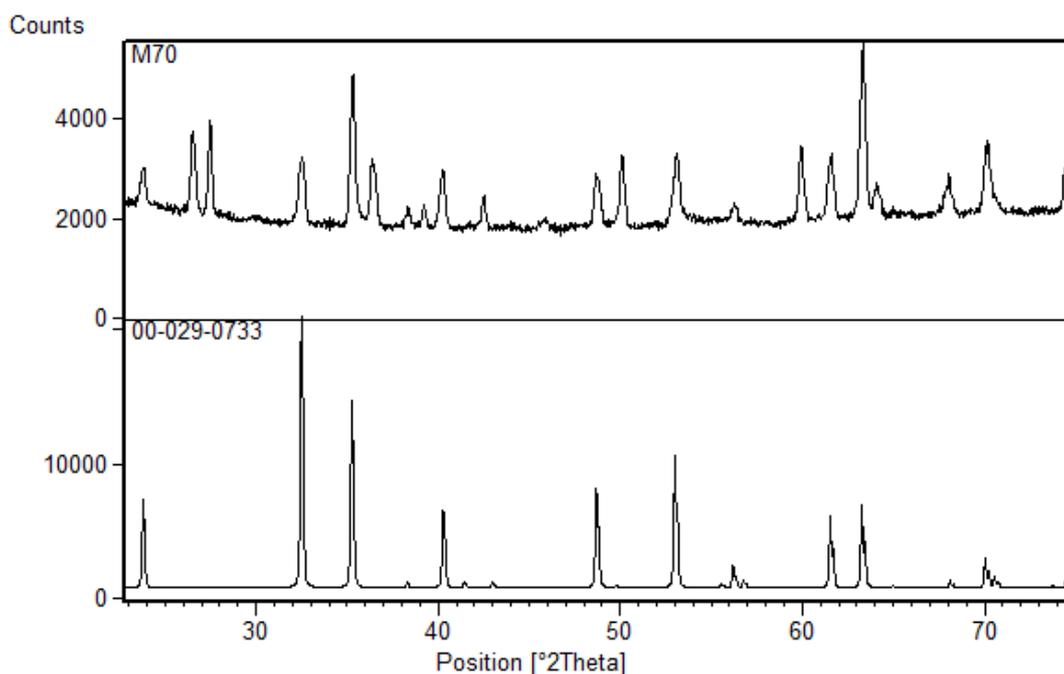


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X para la muestra de ilmenita (M70) y el patrón de referencia 29-0733.

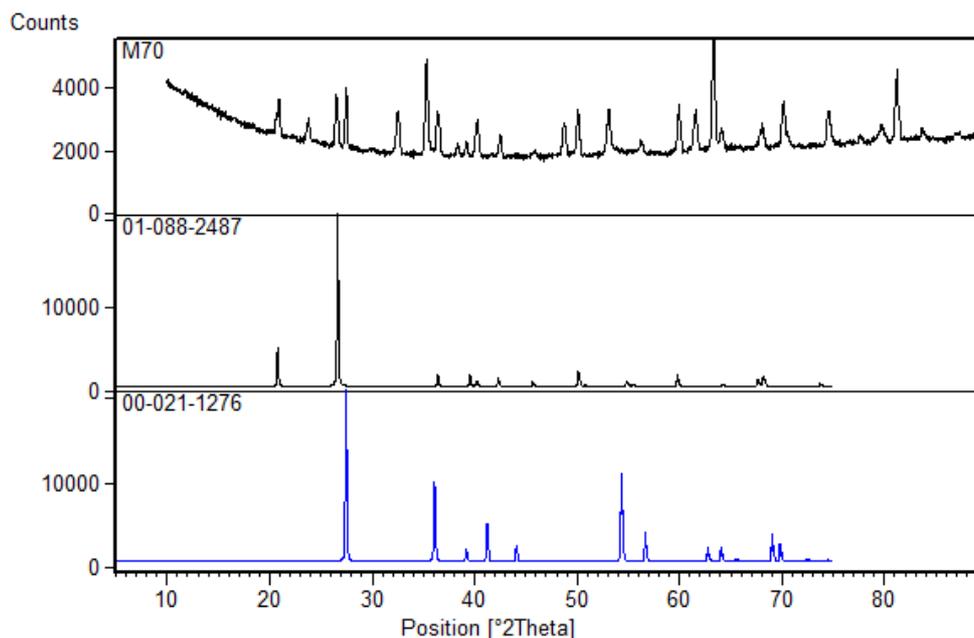


Figura 6. Patrones de difracción de rayos X para la muestra de ilmenita (M70) y los patrones de referencia 1-88-2487 y 21-1276.

4.2.4 Análisis por microscopía de barrido electrónico (SEM)

Por último el mineral de ilmenita fue caracterizado mediante una microscopía de barrido electrónico, la cual permitió diferenciar la presencia de granos compuestos principalmente de dióxido de silicio y granos compuestos de dióxido de titanio y óxido ferroso. Adicionalmente se pudo observar la morfología del material y la presencia de pocos macro poros, predominando superficies rugosas y material disperso sobre la superficie (figura 8). En esta imagen también se evidencia la estructura cristalina de la ilmenita en su superficie, lo cual está asociado a la estructura hexagonal del mineral.

Adicional al análisis SEM, se realizó análisis de energía dispersiva de rayos X EDX sobre la superficie de los granos, con el fin de identificar la relación de dióxido de titanio y óxido ferroso en la superficie de la ilmenita, este análisis permitió diferenciar los granos que tienen contenido de dióxido de silicio como principal constituyente y los granos de ilmenita con hierro y titanio como principales constituyentes (Figura 7).

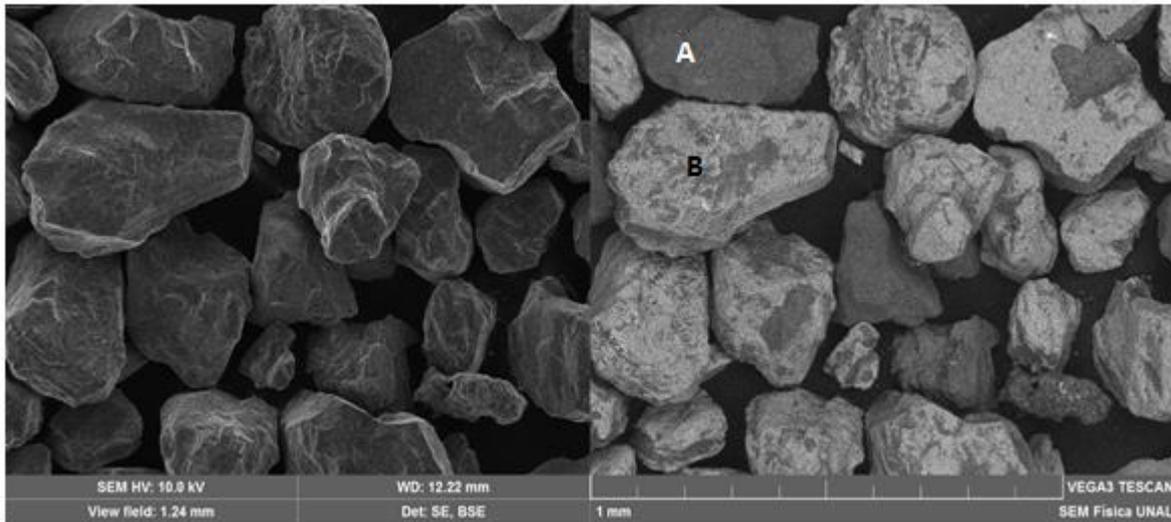


Figura 7. Análisis SEM sobre la ilmenita.

En la figura 7 se puede evidenciar una marcada diferencia de brillo entre los granos A y B, lo cual indica una diferencia en su composición y estructura, el análisis EDX demostró que el grano A está compuesto principalmente por dióxido de Silicio, presente como impureza en el análisis de fluorescencia de rayos X en un 12%, mientras que el análisis realizado sobre el grano B, permitió identificar la presencia de hierro y titanio en su estructura (ver anexo D). Adicionalmente en el grano B se evidencian zonas opacas y zonas brillantes, el análisis EDX permitió establecer que las zonas opacas presentan un mayor porcentaje de silicio y las zonas brillantes un mayor porcentaje de hierro y titanio. La figura 8, comprende una visión aumentada de una zona brillante del grano B de la figura 7 la cual representa una composición elevada de hierro y titanio, mientras que la figura 9 representa una zona opaca del grano B, en el cual se obtuvo una concentración mayor de silicio pero con presencia de dióxido de titanio y óxido ferroso en su estructura.

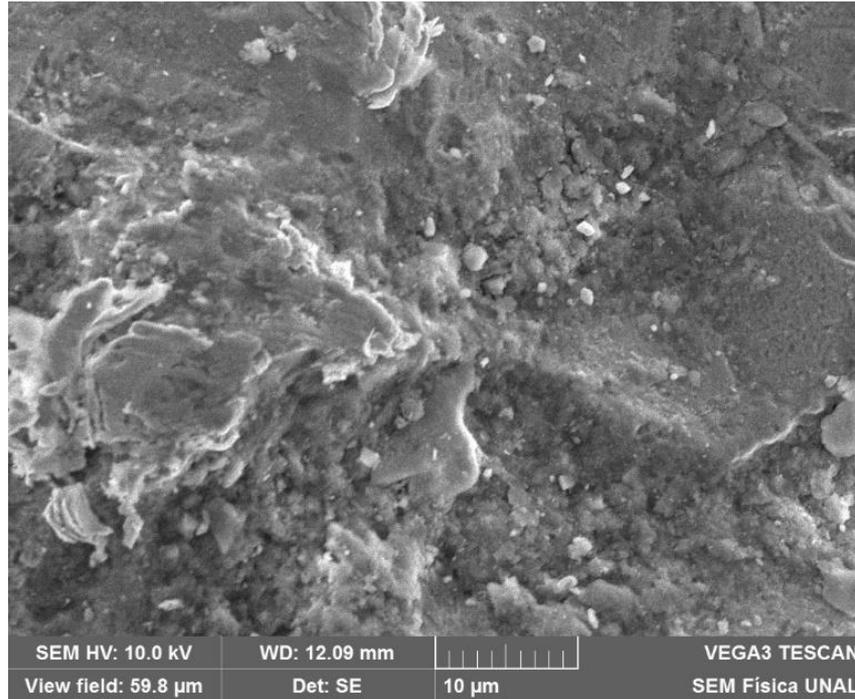


Figura 8. Análisis SEM sobre área brillante del grano B de ilmenita de la figura 7.

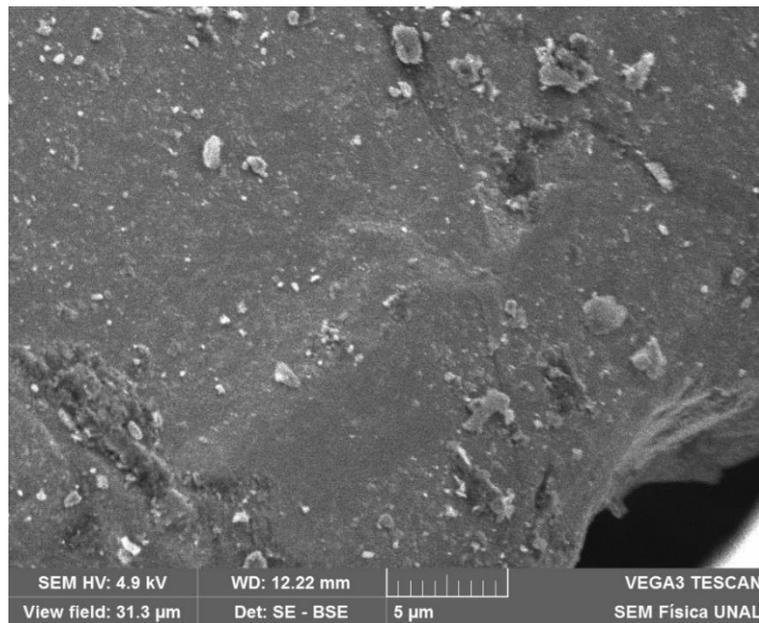


Figura 9. Análisis SEM sobre área opaca del grano B de ilmenita de la figura 7.

4.3 Proceso de pre-reacción

El barrido realizado sobre la solución inicial generó una curva con varios picos de absorbancia que se observan en la figura 10. La revisión de esta permite identificar picos a

540 nm, 590 nm y 660 nm, identificando así la presencia de fucsina básica, violeta cristal y azul de metileno respectivamente.

El mayor pico de absorbancia obtenido para la solución residual sin diluir fue de 3.60 en todo el barrido espectral, y la región en la cual se identifica este pico está comprendida entre los 500 y 550 nm, por lo cual se usó la longitud de onda de 525 nm como valor de referencia para evaluar el proceso, adicionalmente se tiene la ventaja de que este es el valor de referencia establecido en la normatividad ambiental vigente en materia de vertimientos². Por relación logarítmica con la absorbancia, la transmitancia de la muestra es de 0.025%, esto quiere decir que este porcentaje, e incluso menos, es la cantidad de luz que atraviesa 1 cm de solución, por lo cual fue necesario realizar una dilución del agua residual con la cual se lograra que mínimo un 20% de la luz emitida llegara a la superficie de la ilmenita con el fin de activar el par “hueco”-electrón entre la banda de valencia y la banda de conducción del dióxido de titanio presente; por otro lado, también es necesario que la luz irradiada sobre la solución actúe en la regeneración del ion Ferroso, incrementando así la cantidad de radicales hidroxilo generados en el proceso foto-Fenton.

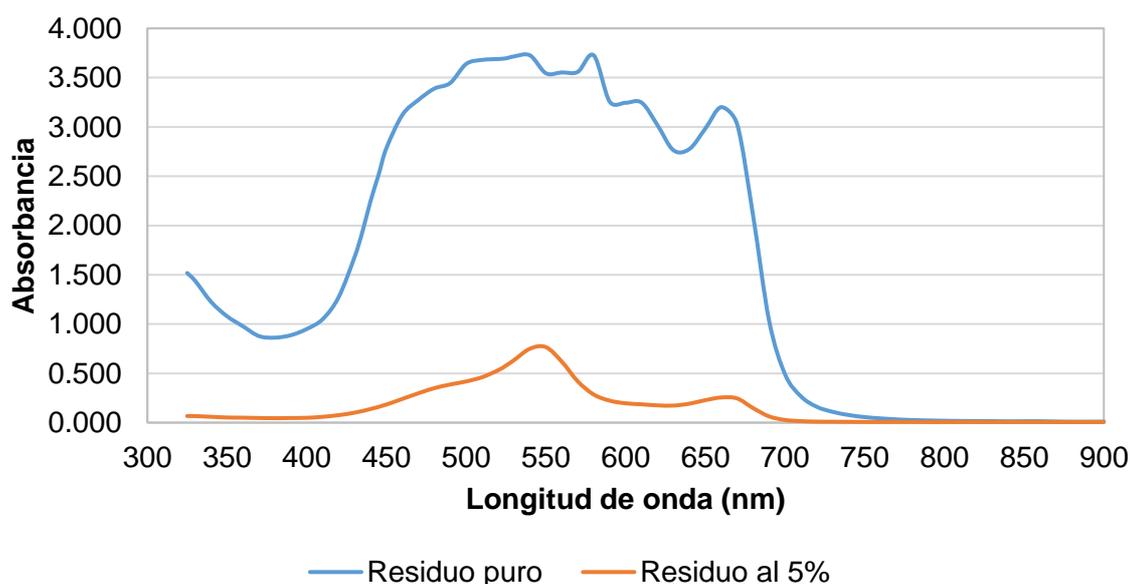


Figura 10. Barrido espectral de la solución residual pura y de la solución residual diluida al 5%

A porcentajes de dilución por encima del 10% (V/V) no se evidencia degradación de color superior al 5% en medida de absorbancia, por debajo de esta dilución si se evidencian porcentajes mayores a las condiciones establecidas, pero no alcanzan a sobrepasar el 20%

² Resolución 631 de 2015, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible

de degradación de color. Un incremento en la energía de la irradiación emitida sobre la solución permitió identificar a la luz UV tipo C como fuente adecuada para generar el par “hueco-electrón” en la superficie del catalizador, y para promover la regeneración del ion Fe (II) durante el proceso Foto-Fenton. A partir de los resultados obtenidos, se utilizó una dilución de 5% (V/V) de solución residual en agua destilada como constante para la evaluación del desempeño de la ilmenita como foto catalizador en la decoloración de la solución residual.

4.4 Proceso de reacción experimental

Durante el proceso de reacción experimental se evaluó el efecto de la carga de la ilmenita, su tamaño de partícula su estabilidad y su actividad ante distintas fuentes de luz.

4.4.1 Efecto de la concentración de ilmenita

La figura 11 representa el comportamiento de la decoloración de la solución residual al cambiar la concentración de Ilmenita, se evidencia que en cualquier caso se obtiene una decoloración superior al 90% al final de 3 horas de irradiación. De igual forma, se logró obtener una decoloración de la solución residual mayor al 50% cuando se alcanzó 1 hora de reacción. La concentración de 0.7 g/l de Ilmenita en la reacción presentó el mayor porcentaje de decoloración durante todo el periodo de irradiación, alcanzando el 97% a las 2 horas de exposición y el 98.6% a las 3 horas de exposición.

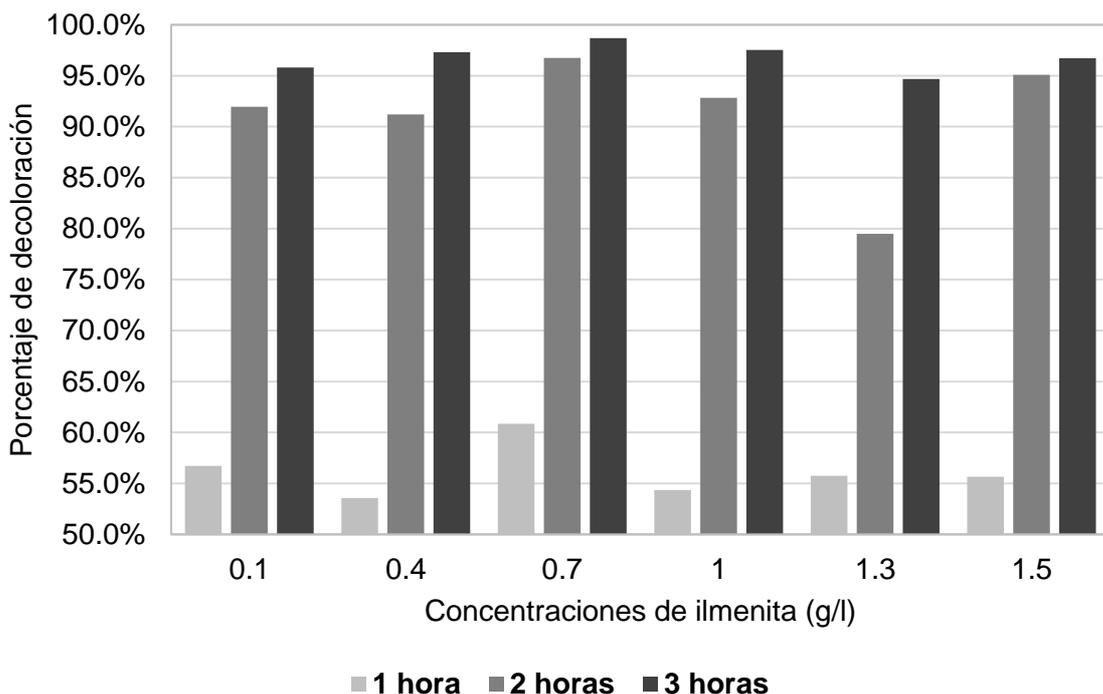


Figura 11. Porcentaje de decoloración a distintas concentraciones de ilmenita y distintos tiempos de exposición.

(Dilución_{Agua residual}= 5%, [H₂O₂] = 10 mM, pH₀=3.8, Luz UV-C)

El porcentaje de Decoloración se obtuvo a partir de la división del valor de absorbancia obtenido a cada tiempo determinado (1, 2 y 3 horas), entre el valor de absorbancia obtenido al principio de la reacción, los resultados obtenidos para cada una de las concentraciones utilizadas y a cada tiempo se encuentran en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados de absorbancia y % de decoloración a 1, 2 y 3 horas de reacción para distintas concentraciones de ilmenita.

Concentración de ilmenita	Absorbancia				% de decoloración		
	Inicial	1 hora	2 horas	3 horas	1 hora	2 horas	3 horas
0.1	0.596	0.258	0.048	0.025	56.71%	91.95%	95.81%
0.4	0.592	0.275	0.052	0.016	53.55%	91.22%	97.30%
0.7	0.613	0.240	0.020	0.008	60.85%	96.74%	98.69%
1	0.613	0.265	0.044	0.009	56.77%	92.82%	98.53%
1.3	0.619	0.274	0.127	0.033	55.74%	79.48%	94.67%
1.5	0.611	0.270	0.030	0.020	55.32%	95.09%	96.73%

Al usar concentraciones menores a los 0.7 g/l tales como 0.1 y 0.4 g/l, el desempeño de la reacción disminuye tal como se evidencia en la figura 12, sin embargo, un aumento en la concentración no supone un incremento en el desempeño de la decoloración; al incrementar la concentración por encima de 0.7 g/l se puede evidenciar que el desempeño de la decoloración durante la reacción disminuye, valores de 1.0 g/l, 1.3 g/l y 1.5 g/l no incrementan el porcentaje de decoloración, por el contrario se observa un efecto inhibitorio que disminuye la eficiencia del proceso.

Durante el transcurso de la reacción se evidencia que la concentración de 0.7 g/l presenta el mayor porcentaje de reacción en cada intervalo, la disminución asociada a menores concentraciones de ilmenita se debe a la menor disponibilidad de sitios activos, en primer lugar, para generar el par "hueco"-electrón responsable de la generación del electrón encargado de reaccionar con el aceptor de electrones, en este caso el peróxido de hidrógeno, formando el radical hidroxilo, y en segundo lugar, para regenerar el ion ferroso en el proceso foto-Fenton responsable de formar el ion hidroxilo. A menor concentración de sitios activos, menor es la formación de radicales hidroxilo dependientes de la activación fotoquímica del catalizador, disminuyendo así la eficiencia de la decoloración evidenciada en la figura 12. Al ampliar la gráfica hacia el tiempo de degradación de 90 minutos, se pueden evidenciar claramente las diferencias obtenidas entre las concentraciones de ilmenita utilizada. Teóricamente, un incremento en los sitios activos disponibles para ser activados por la irradiación ultravioleta incrementaría el desempeño de la reacción, esto ocurre hasta la concentración de 0.7 g/l, sin embargo, al aumentar la concentración la eficiencia de la decoloración disminuye debido a que el exceso de partículas de catalizador incrementa la opacidad de la solución residual, impidiendo que la totalidad de la luz irradiada alcance las partículas del catalizador presentes en el seno del fluido y active el mecanismo fotoquímico de generación de radicales hidroxilo.

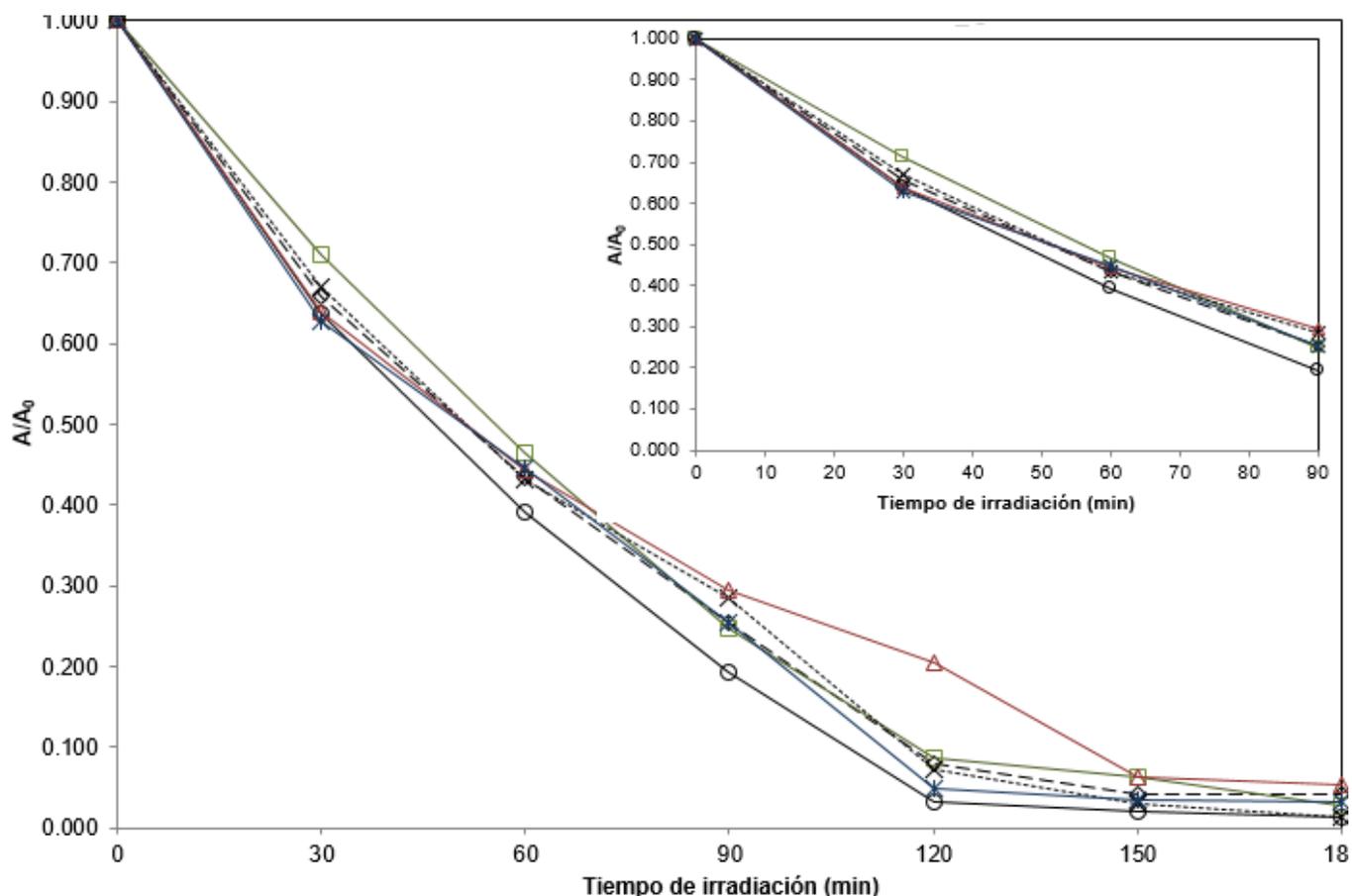


Figura 12. Efecto de la carga de Ilmenita sobre la decoloración.

(Dilución_{Agua residual}= 5% (V/V), [H₂O₂] = 10 mM, pH₀=3.8, Luz UV-C)

El comportamiento del pH durante la reacción es similar al de la absorbancia (figura 13), se evidencia una disminución de aproximadamente 0.8 unidades durante el transcurso de la reacción, lo cual implica la formación de ácidos orgánicos. Esta tendencia presenta consistencia con las reacciones Foto-Fenton y de fotocatalisis en las cuales se promueve la generación de iones hidronio mediante la regeneración del ion ferroso en el primero y la reacción entre el agua y el “hueco” de la banda de valencia en la segunda. Para distintas concentraciones de ilmenita se evidencia un comportamiento similar en el cambio del pH finalizando entre valores de 3.08 y 3.12 unidades. Finalmente la verificación de la mineralización de los contaminantes se realizó mediante la medición de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) para la solución residual tratada con 0.7 g/l de ilmenita, el valor obtenido fue de 1270 mgO₂/L lo cual representa un 76% de mineralización de la muestra en comparación con el valor de 5240 mgO₂/L obtenido para la solución residual inicial diluida al 5% (V/V), los resultados de la caracterización se presentan en el Anexo C.

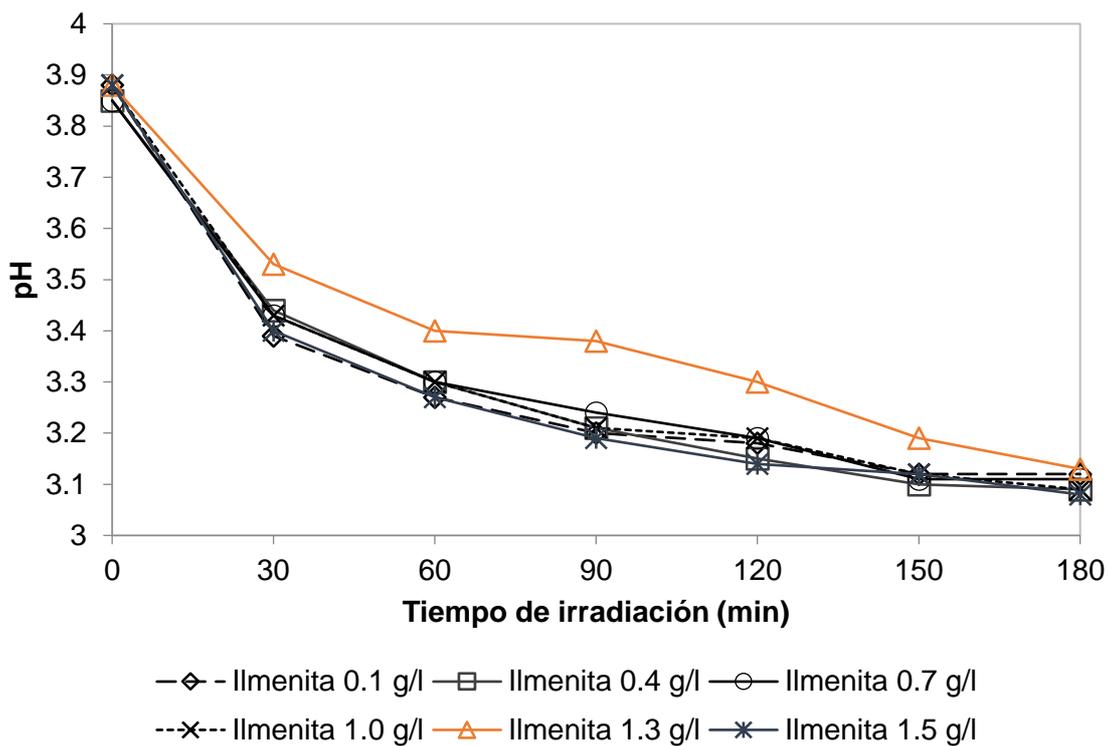


Figura 13. Efecto de la carga de Ilmenita sobre el pH.

(Dilución Agua residual= 5%, $[H_2O_2] = 10 \text{ mM}$, $pH_0=3.8$, Luz UV-C)

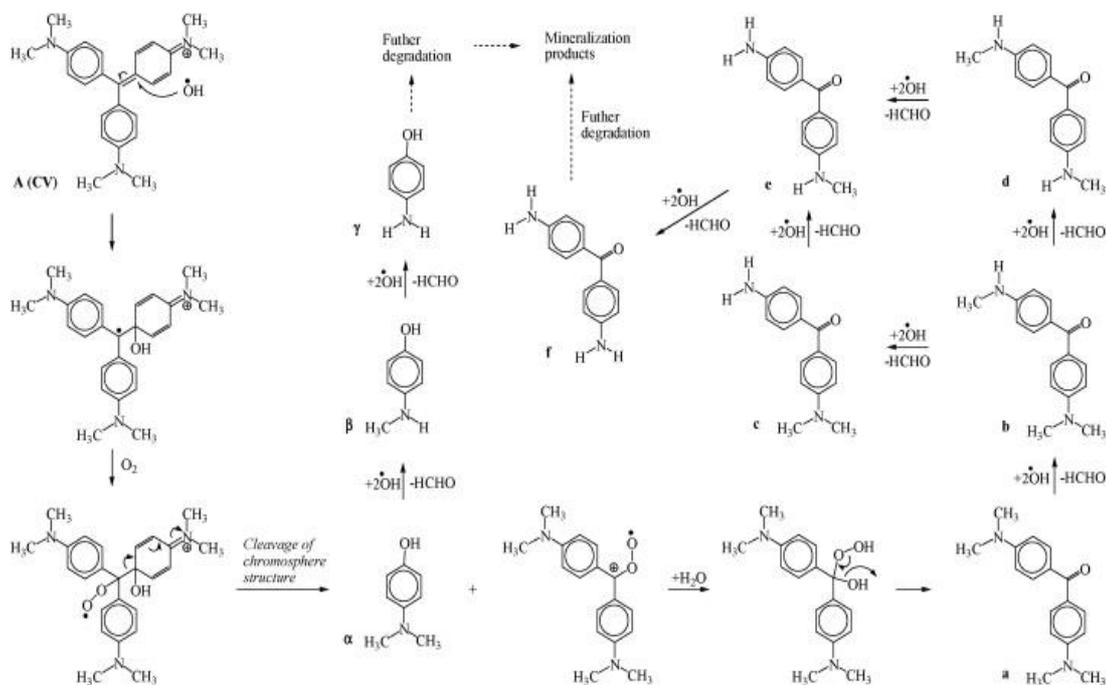


Figura 14. Mecanismo propuesto de ruptura de la estructura cromófora del Violeta Cristal durante el proceso Fenton.

(Fan, et al., 2009)

Este resultado permite inferir que el proceso de decoloración se da por el rompimiento de los anillos aromáticos que forman los colorantes presentes en la solución residual, responsables de dar el color púrpura característico de los colorantes. De acuerdo con *Fan*, el violeta cristal y en general los colorantes derivados del trifenilmetano siguen varios caminos de degradación, sin embargo, en este caso es relevante conocer el proceso de destrucción de la estructura responsable de dar el color a estos colorantes. La figura 14 representa el posible mecanismo de reacción mediante el cual se logra conseguir la destrucción del cromóforo del violeta cristal, se logra evidenciar que el radical hidroxilo ataca el doble enlace presente entre el carbono central de la molécula y el carbono del anillo aromático unido a este. Una vez allí la molécula toma característica de radical y en presencia de oxígeno se disocia formando una molécula de 2-metilaminofenol dejando un radical diamino aromático el cual reacciona con agua para producir una cetona aromática, a partir de este momento el radical hidroxilo continua atacando la molécula sobre los radicales metilo unidos a la amina generando ácido fórmico en el proceso y eliminando completamente el color de la solución. (Fan, et al., 2009)

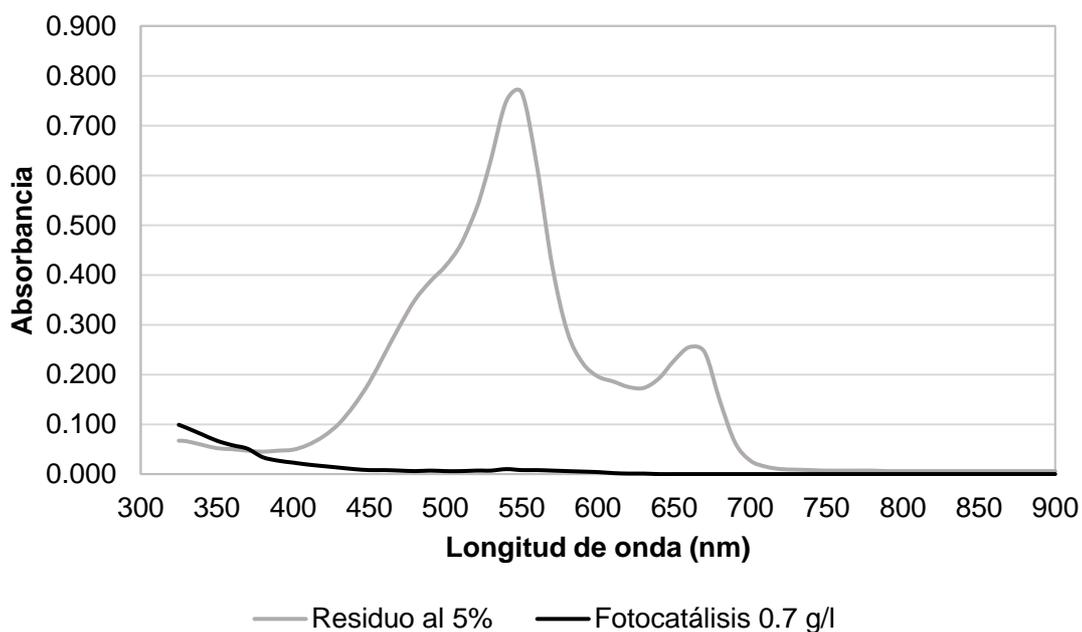


Figura 15. Barrido espectral de la solución residual inicial y la solución residual tratada con ilmenita.

($C_{\text{ilmenita}}=0.7 \text{ g/l}$, Dilución_{Agua residual}= 5%, $[\text{H}_2\text{O}_2]= 10 \text{ mM}$, $\text{pH}_0=3.8$, Luz UV-C)



Figura 16. Comparación entre solución residual inicial diluida (derecha) y solución residual tratada con ilmenita (Izquierda).

Por último a la solución residual tratada con ilmenita a una concentración de 0.7 g/l, se le realizó un barrido espectral desde los 325 hasta las 900 nm, con el fin de compararla contra la solución residual inicial. La figura 15 representa el barrido espectral de la solución residual inicial, comparado con la solución final tratada, claramente se observa una eliminación completa de la absorbancia de la solución en todo el espectro visible, corroborando la eliminación del color de la solución (figura 16). Sin embargo, a medida que se acerca al espectro ultravioleta, la solución empieza a presentar incremento en sus valores de absorbancia, lo cual indica la presencia de especies producto de la degradación de los colorantes y concuerda con el valor del 50% de degradación de DQO obtenido.

4.4.2 Efecto del tipo de luz

Con el fin de evaluar el comportamiento de la ilmenita bajo distintas fuentes de irradiación de luz, se realizaron experimentos usando luz blanca visible, luz solar y luz ultravioleta tipo A, utilizando las mismas condiciones de concentración de peróxido de hidrógeno, carga de ilmenita, tiempo de reacción, tamaño de partícula de 125 a 212 micrómetros y pH inicial. En la figura 17 se evidencia que la luz ultravioleta en el espectro UV-A tuvo el mejor comportamiento con relación a la irradiación realizada utilizando luz solar y luz visible, sin embargo, sólo se obtuvo una decoloración del 20% durante la reacción lo cual difiere en gran medida al 98% de decoloración obtenido al usar luz ultravioleta tipo C.

Analizando la diferencia obtenida entre la luz UV-A y la luz UV-C se puede identificar que el proceso fotocatalítico es el que mayor efecto presenta sobre la decoloración de la solución residual, esto se debe en primer lugar a la diferencia de energías que tienen los fotones irradiados en las dos longitudes de onda. La luz UV-A presenta una longitud de onda

de aproximadamente 315 a 400 nm lo cual implica una energía de 3.1 a 3.9 eV, aunque esta energía es cercana y puede alcanzar la energía de la banda del dióxido de titanio de 3.2 eV, necesaria para generar el par "hueco"-Electrón entre su banda de valencia y su banda de conducción, ésta también se puede ver alterada por dos factores; en primer lugar, la ilmenita presenta impurezas que pueden impedir que toda la energía llegue directamente a las partículas de dióxido de titanio presentes, tal como se pudo observar en el análisis de microscopia de barrido electrónico, en el cual se evidenció la existencia de granos con elevado contenido de dióxido de silicio que pueden minimizar la intensidad con la que llega la luz al catalizador. En segundo lugar, el color de la solución puede impedir que la totalidad de la luz irradiada llegue al dióxido de titanio minimizando la energía con la que llega a la superficie del catalizador y por lo tanto alterando la eficiencia del proceso fotocatalítico.

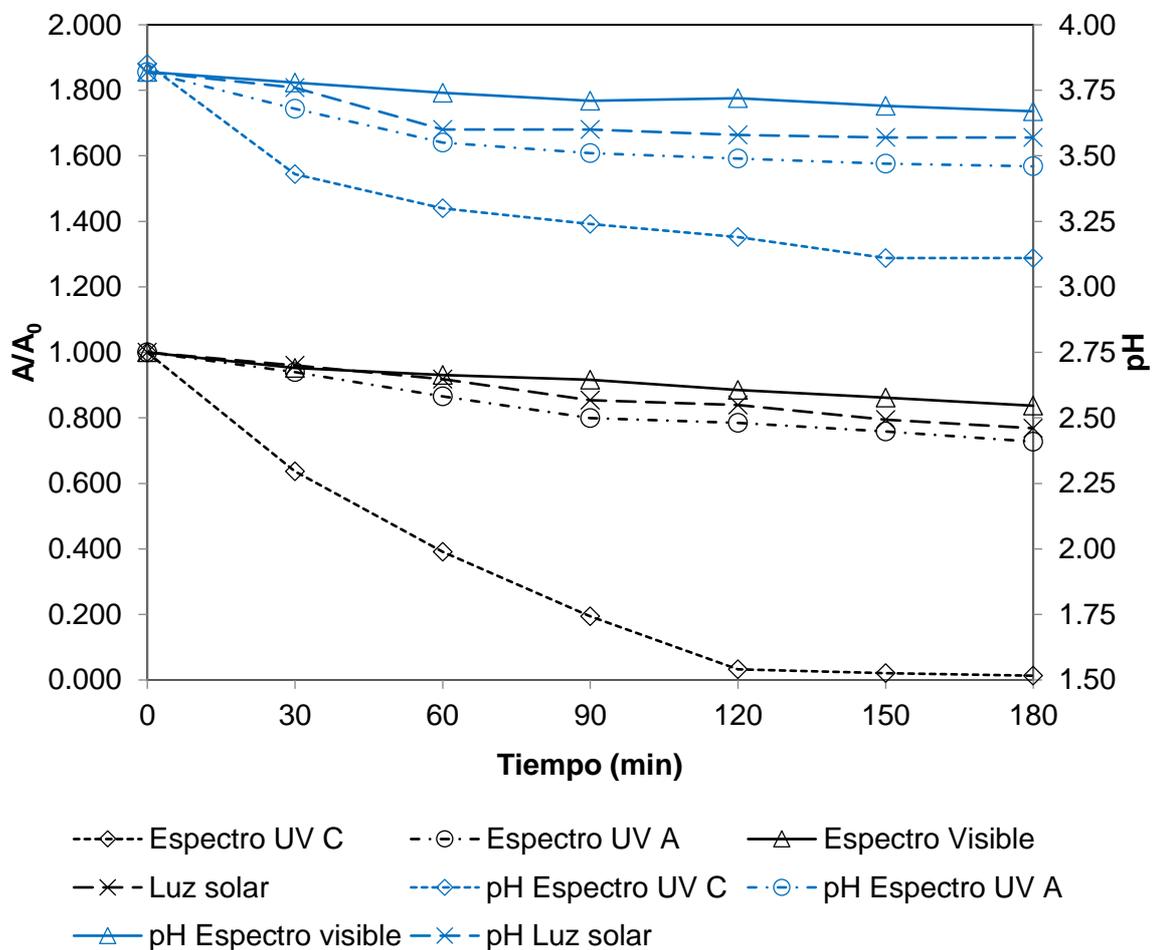


Figura 17. Efecto del tipo de fuente de luz sobre la decoloración y sobre el pH.

(Dilución_{Agua residual}= 5% (V/V), [H₂O₂] = 10 mM, pH₀=3.8, C_{Ilmenita}=0.7 g/l)

La decoloración del 20% obtenida con luz UV-A se puede deber en gran parte al proceso Foto-Fenton, el cual no necesita la energía de 3.2 eV para generar el par “hueco”-Electrón, ya que en este caso el mecanismo funciona mediante la regeneración del ion ferroso por acción de la luz ultravioleta cercana. Sin embargo, la decoloración no fue superior debido a que en el proceso foto-Fenton se requiere de una elevada porosidad en el material para garantizar la adsorción de las moléculas del colorante en el sólido para su posterior destrucción por medio de los iones hidroxilo generados en el proceso. Por otra parte, durante la irradiación con luz UV-C se obtuvo una decoloración mucho mayor lo cual se pudo favorecer por la mayor intensidad energética que presenta este tipo de irradiación, la cual se encuentra en el orden de 4.14 hasta los 12.0 eV, suficiente energía capaz de activar el dióxido de titanio y generar el par “Hueco”-Electrón entre la banda de valencia y la banda de conducción y por consiguiente promover la generación de radicales hidroxilo.

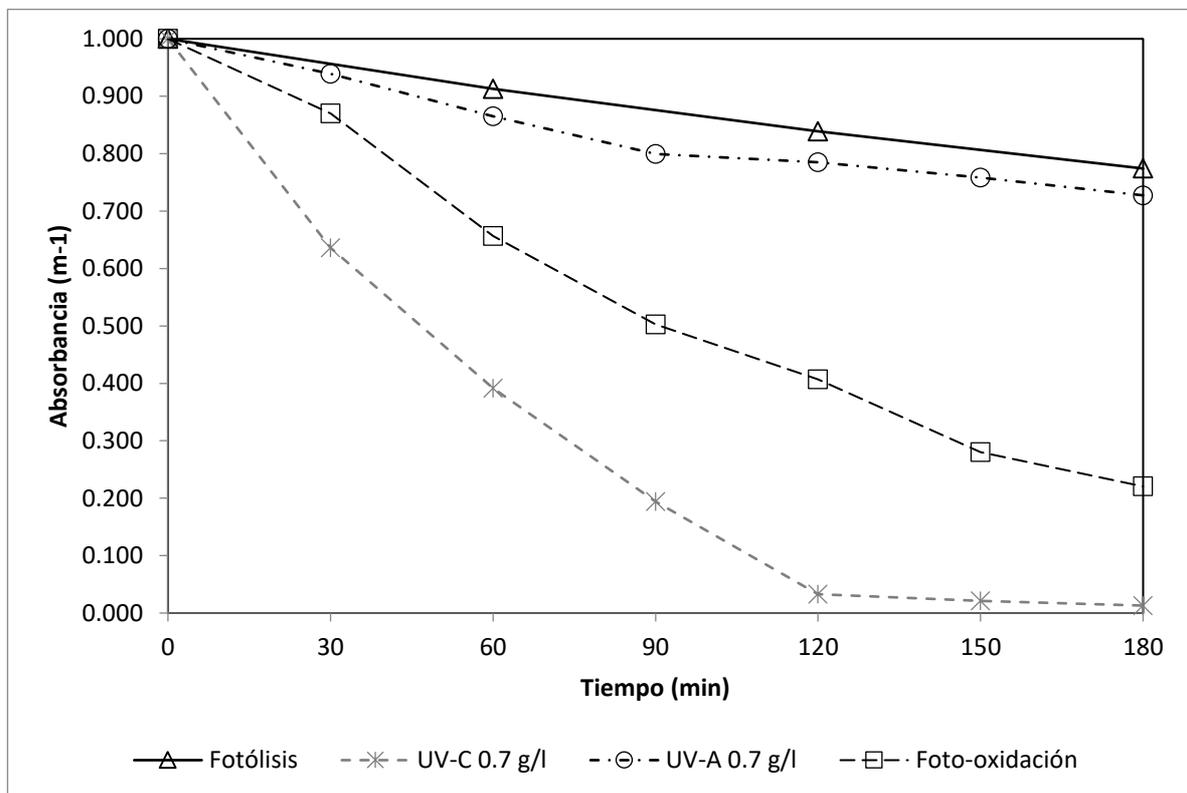
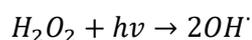


Figura 18. Comparación entre fotólisis directa, foto-oxidación, fotocatalisis con luz UV-A y fotocatalisis con luz UV-C.

(Dilución_{Agua residual}= 5% (V/V), [H₂O₂] = 10 mM, pH₀=3.8, C_{Ilmenita}=0.7 g/l)

Al comparar los resultados obtenidos con luz UV-A y luz UV-C contra los obtenidos por fotólisis directa con luz UV-C sin uso de peróxido de hidrógeno y foto-oxidación con luz UV-C

y con uso de peróxido de hidrógeno (figura 18), se puede evidenciar que el colorante es susceptible de decoloración por absorción directa de la luz UV-C, sin embargo, se puede notar el efecto del proceso Foto-Fenton con el uso de la luz UV-A al obtenerse un porcentaje de decoloración mayor al obtenido por medio de la fotólisis directa. Este resultado comprueba que el proceso que gobierna la decoloración del colorante al usar luz UV-C es el de la fotocatalisis por acción del dióxido de titanio, teniendo en cuenta que este tipo de luz tiene poca incidencia sobre la decoloración de la solución residual de manera directa. No obstante, al utilizar el peróxido de hidrógeno en la misma concentración utilizada para los ensayos de fotocatalisis junto con irradiación ultravioleta tipo C, se evidencia un incremento en el porcentaje de decoloración de la solución residual, logrando llegar casi hasta un 90% al final del proceso. Esto se debe principalmente a la producción de radicales hidroxilo a partir de la disociación del peróxido de hidrógeno por irradiación con luz ultravioleta de alta energía (tipo C) de acuerdo a la ecuación 8, durante el proceso se ve un incremento en la decoloración en comparación con los procesos con luz UV-A y fotólisis directa. Lo anterior permite comprobar que la acción de la luz ultravioleta tipo C es indispensable para el proceso, sin embargo, el uso de ilmenita permite incrementar la eficacia del proceso al permitir un porcentaje de decoloración mayor al 90% en las tres horas de duración del proceso, en comparación con el 70% de decoloración obtenido por la foto-oxidación.



Ecuación 34

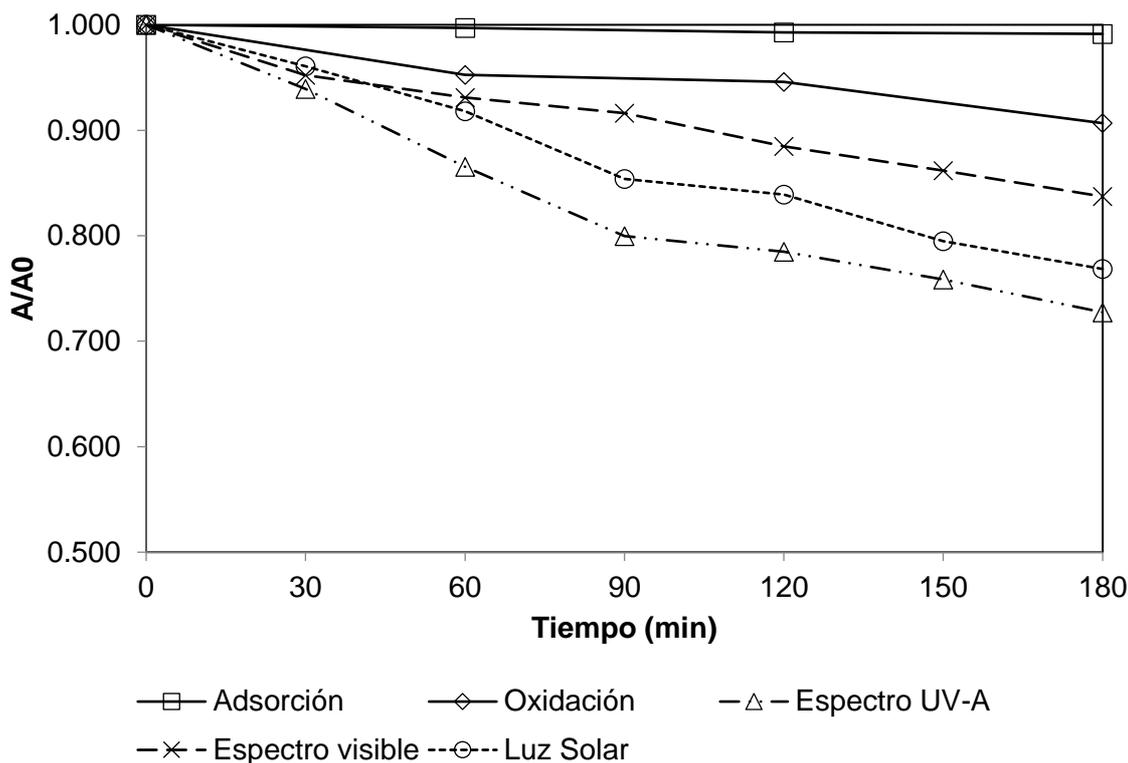


Figura 19. Comparación entre adsorción con ilmenita, oxidación con H₂O₂ y fotocátalisis con luz solar, luz UV-A y luz UV-C.

(Dilución_{Agua residual}= 5% (V/V), [H₂O₂] = 10 mM, pH₀=3.8, C_{ilmenita}=0.7 g/l)

Por último, al realizar los procesos de oxidación directa con peróxido de hidrógeno y adsorción con ilmenita sin la incidencia de ningún tipo de luz (ensayos en blanco), se puede corroborar que el proceso de decoloración se ve altamente influenciado por el uso de alguna fuente de irradiación, tal como se representa en la figura 19, en la cual las curvas de oxidación y catálisis sin irradiación de ningún tipo de luz, no generan una decoloración de la solución residual mayor al 10%. Con la realización de estos ensayos se puede comprobar que se está trabajando un proceso fotocatalítico, en el cual se evidencia la sinergia lograda entre la ilmenita, el peróxido de hidrógeno y la irradiación con luz ultravioleta.

4.4.3 Efecto del tamaño de partícula de la ilmenita

Posterior al análisis del efecto de la concentración de ilmenita sobre la decoloración de la solución residual, se realizó el análisis de la variación del tamaño de partícula de este mineral. Se realizó una trituración del mismo y posteriormente se tamizó en una malla A.S.T.M E-11, se realizó un pesaje del contenido encontrado en cada malla y se identificó su

distribución porcentual del total triturado. La figura 22 representa el porcentaje de distribución de tamaño encontrado para la muestra triturada, como la muestra se tamizó junto con material sin triturar se determinó que el tamaño 1 corresponde a la ilmenita en su estado natural la cual tiene un tamaño de partícula entre los 125 y los 212 micrómetros, posteriormente se identificó un tamaño 2, el cual corresponde al intervalo entre los 90 y los 180 micrómetros y por último se identificó un tercer tamaño entre los 45 y los 125 micrómetros denominado tamaño 3.

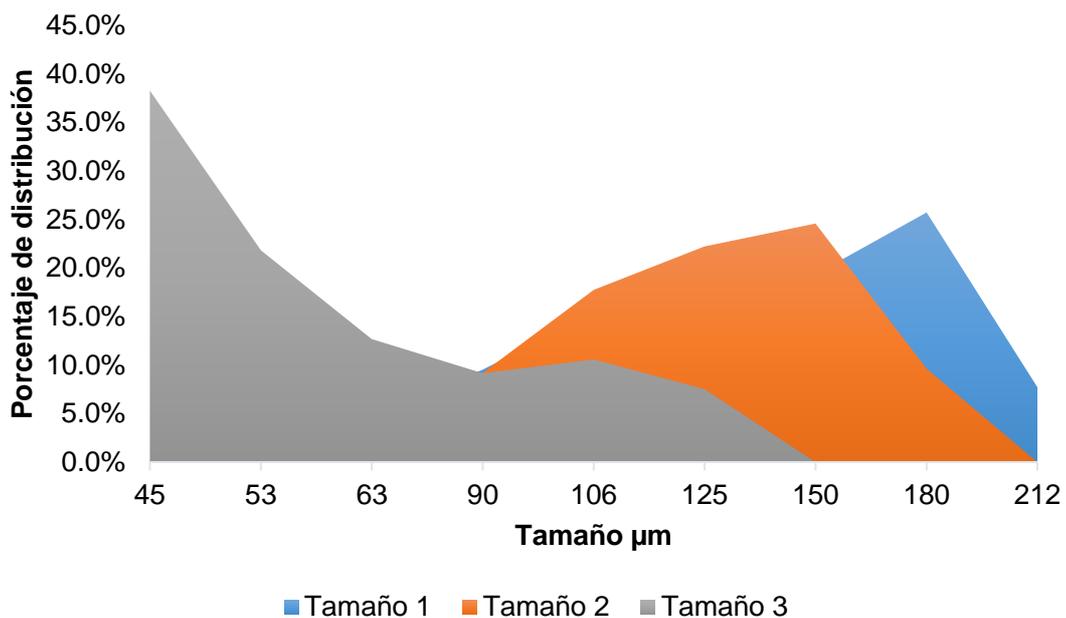


Figura 20. Distribución del tamaño de partícula en malla A.S.T.M E11 para la Ilmenita

Se realizaron ensayos con concentraciones de 0.7 g/l para los tamaños 2 y 3, manteniendo las mismas condiciones de irradiación con luz ultravioleta tipo C, concentración 10 mM de peróxido de hidrógeno, 5% de dilución (V/V) de la solución residual en agua destilada y pH inicial de 3.8 unidades. La figura 21 ilustra el comportamiento de la decoloración de la solución residual midiendo la absorbancia de la misma a 525 nm, realizando ensayos a distintos tamaños de partícula, se puede evidenciar que la reducción en el tamaño de partícula hasta el intervalo de 45 a 90 micrómetros permite obtener 100% de decoloración en las 3 horas de reacción, sin embargo, el tamaño intermedio comprendido entre el intervalo de 90 a 180 micrómetros no incrementó el porcentaje de decoloración del tamaño normal comprendido entre los 125 y los 212 micrómetros, esto debido principalmente a la similitud entre los tamaños 1 y 2. No obstante, al revisar el comportamiento del pH durante el transcurso de la reacción, se evidencia una diferencia importante entre el tamaño

original de la ilmenita de 125 a 212 micrómetros y los tamaños triturados de 45 a 90 y de 90 a 180 micrómetros. Esto permite analizar que la formación de ácidos durante la decoloración se promueve cuando se disminuye el tamaño de partícula de la ilmenita.

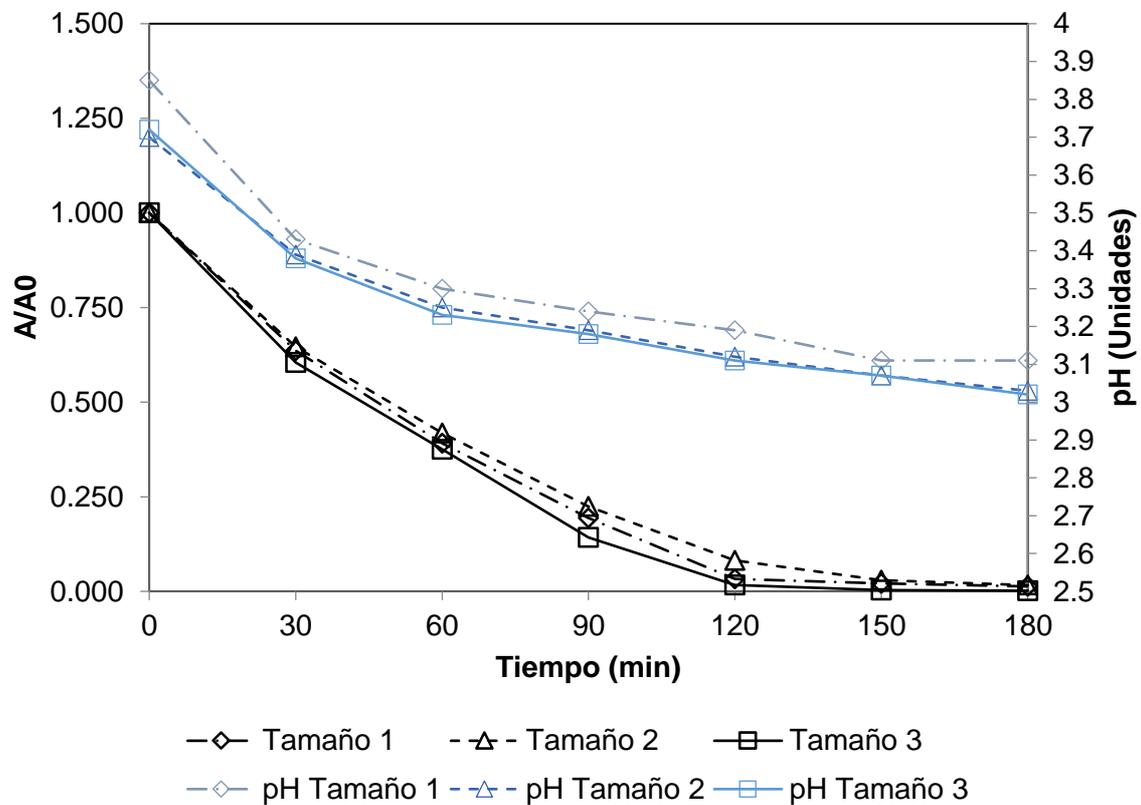


Figura 21. Efecto del tamaño de partícula de la ilmenita sobre la decoloración. (Dilución_{Agua residual}= 5% (V/V), [H₂O₂] = 10 mM, pH₀=3.8, UVC, C_{Ilmenita}= 0.7 g/l)

Revisando independientemente cada tamaño de partícula a la primera, segunda y tercera hora de reacción, se puede corroborar en cada caso el mejor desempeño del tamaño de partícula comprendido entre los 45 a los 90 micrómetros con respecto a los demás tamaños utilizados. Existe una gran ventaja para este tamaño de partícula, ya que a las 2 horas de exposición se logra un 98% de decoloración pudiendo optimizar el proceso mediante la disminución de costos energéticos asociados a la agitación de la solución residual y a la irradiación ultravioleta emitida sobre la solución (figura 22).

Lo anterior ocurre con respecto a la decoloración, sin embargo, al evaluar el comportamiento de la solución final tratada con el tamaño de partícula de 45 a 90 micrómetros, se logra evidenciar en la figura 23 un incremento en la absorbancia de la solución en el límite entre el espectro visible y el espectro ultravioleta, mayor a la absorbancia obtenida para la solución residual tratada con el tamaño de partícula original de 180

micrómetros. Lo anterior puede obedecer a la presencia de micropartículas de ilmenita en la solución aún después de la centrifugación de la misma, lo cual incrementa la absorbancia de la solución y permite dar explicación al comportamiento evidenciado en el espectro visible cercano al ultravioleta.

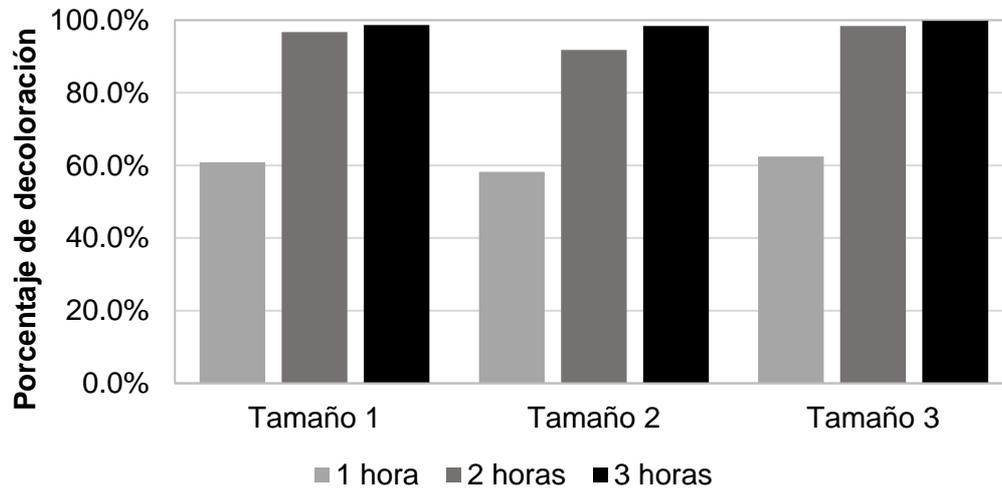


Figura 22. Porcentaje de decoloración a distintos tamaños de partícula de ilmenita y distintos tiempos de exposición.

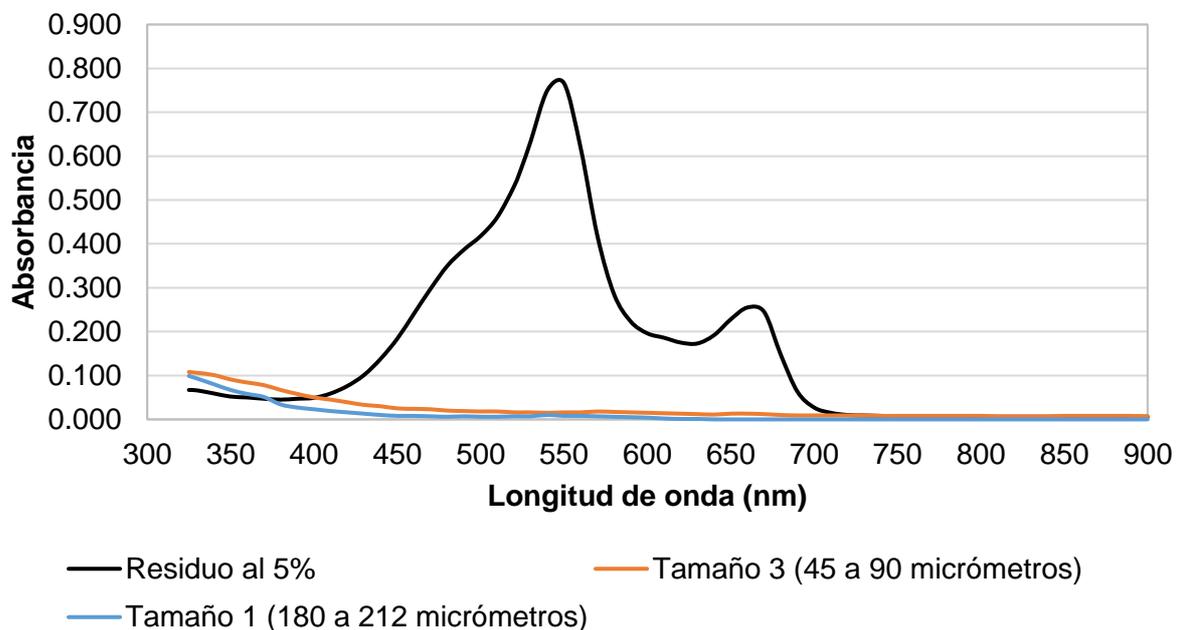


Figura 23. Barrido espectral de la solución residual inicial, la solución residual tratada con ilmenita a una concentración de 0.7 g/l.

Con el fin de verificar el porcentaje de mineralización obtenido con la disminución del tamaño de partícula, se realizó el análisis de DQO a la solución residual obtenida del tratamiento con ilmenita triturada al tamaño entre 45 y 90 micrómetros, el valor obtenido fue

de 1120 mgO₂/L lo cual representa una mineralización del 78,6% con respecto al valor inicial de la solución residual de 5240 mgO₂/L, indicando que la reducción en el tamaño de partícula, adicional a mejorar el desempeño de la decoloración, también presenta un incremento en el porcentaje de mineralización de la solución residual, permitiendo degradar los colorantes.

Este comportamiento se puede explicar mediante el análisis de área superficial BET de la ilmenita. Como se presentó previamente, la ilmenita sin triturar presenta un área superficial de 26.3 m²/g indicando una baja porosidad con respecto a materiales como el carbón activado que llega a presentares valores de área superficial de hasta 800 m²/g; al realizar el análisis sobre la ilmenita triturada, se obtuvo una isoterma casi lineal entre los valores de 0.05 y 0.3 P/P₀, con este resultado se trazó una línea de tendencia lineal y se obtuvo una ecuación con la cual se pudo calcular el área superficial de la muestra triturada.

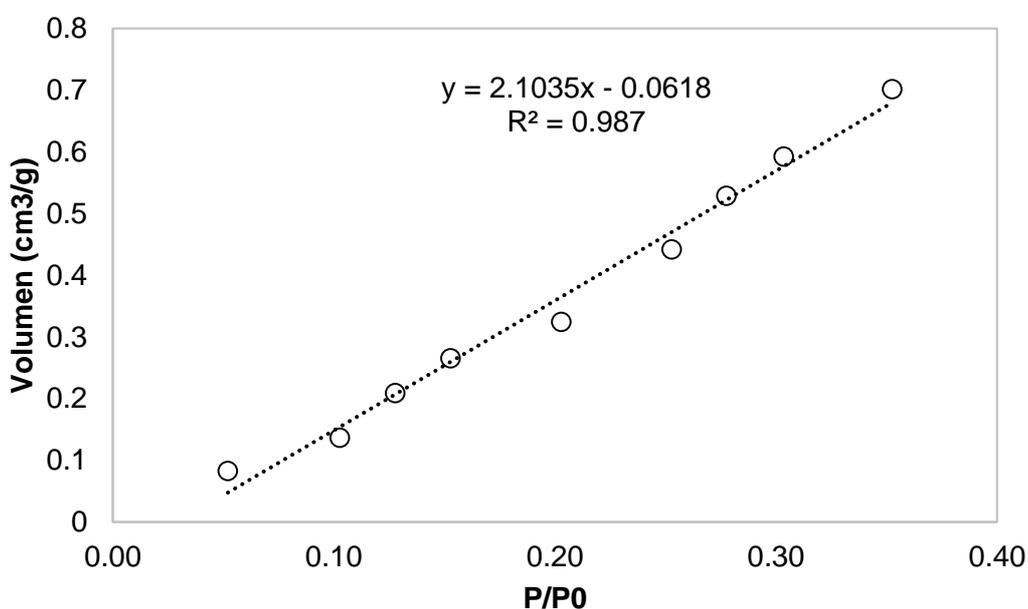


Figura 24. Isoterma obtenida para el análisis de área específica BET para el tamaño de partícula comprendido entre 45 y 90 micrómetros.

A partir de la pendiente y el intercepto obtenidos de la ecuación expuesta en el figura 24, se utilizó la fórmula BET junto con los valores de la tabla 5 para calcular un valor de área superficial de 86.4 m²/g casi 4 veces mayor al valor de 26.3 m²/g obtenido para la solución residual al 5%. Lo anterior se explica mediante el incremento de la cantidad de sitios activos disponibles en los cuales se puede presentar la adsorción de las moléculas orgánicas de los colorantes presentes en la solución residual, para luego ser atacadas por medio de la acción

de los radicales hidroxilo generados, permitiendo así explicar el mejoramiento de la eficiencia del proceso de decoloración.

Tabla 6. Datos para el cálculo del área superficial BET para la ilmenita en tamaño de partícula de 45 a 90 micrómetros.

Parámetro	Valor
Pendiente	2.1035
Intercepto	-0.0618
Área seccional (nm ²)	0.162
Masa de la muestra (g)	0.0247
Volumen del gas en la monocapa V _m (ml)	0.489
S (m ² /g)	86.4

4.4.4 Estabilidad de la Ilmenita

Con el fin de evaluar completamente el comportamiento de la ilmenita en el proceso de decoloración fotocatalítico de la solución residual, se realizaron 4 ensayos con reúso de la ilmenita. El comportamiento de cada uno de los reúsos de la ilmenita se ve representado en la figura 25 en la cual se observa claramente la pérdida de eficiencia del proceso de decoloración a medida que se reusa el mineral. No obstante, en todos los casos se obtuvieron porcentajes de decoloración después de 3 horas de reacción superiores al 90%, indicando que la ilmenita es relativamente estable. El mismo comportamiento de la decoloración se puede evidenciar en el comportamiento del pH de la solución residual, el cual presentó una disminución progresiva en la formación de ácidos a medida que se realizaban los reúsos del material.

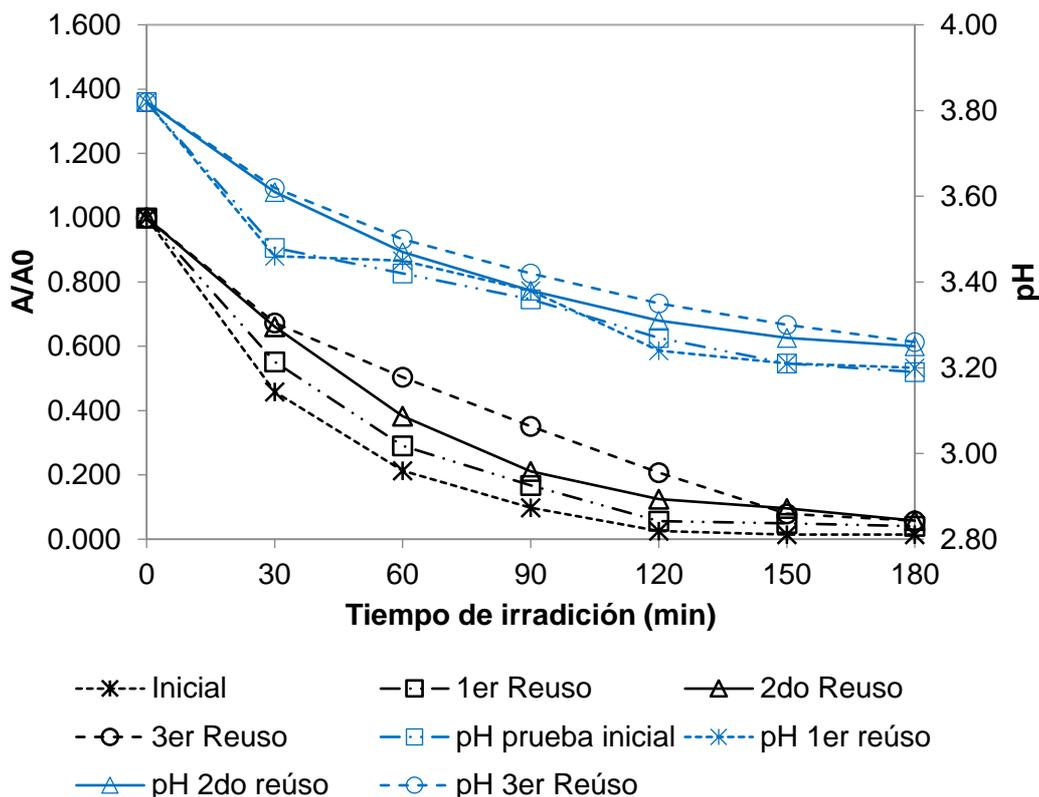


Figura 25. Estabilidad de la Ilmenita después de 4 ensayos (3 reusos).

(Dilución_{Agua residual}= 5% (V/V), [H₂O₂] = 10 mM, pH₀=3.8, luz UVC, C_{Ilmenita}= 0.7 g/l)

Al realizar el análisis sobre la mineralización de los colorantes, se observó el mismo comportamiento de reducción de la eficiencia del proceso, la DQO final de la solución residual tratada con el 3er reuso del catalizador presentó un valor de 1520 mgO₂/L, valor mayor a los 942 mgO₂/L obtenidos para la solución residual tratada con la ilmenita en el primer uso.

La pérdida de eficiencia se puede deber a una inactivación progresiva del material de ilmenita con especies intermedias formadas durante la decoloración tales como carbonatos, ácido málico, hidroquinona, entre otros, provenientes de la degradación de fenoles, que actúan como trampas para los “huecos” generados foto catalíticamente (Carp, et al., 2004). Adicionalmente debido a que la solución residual es un agua real, la presencia de solventes y ácidos puede retardar el proceso de decoloración, a medida que estos se van adsorbiendo en la superficie del catalizador. Especies como alcoholes y cetonas presentes en la solución tienen un efecto inhibitorio importante sobre el desempeño del catalizador (Epling & Lin, 2002), lo cual se ve representado por los consecuentes reusos del mineral evidenciados en la figura 25. El procedimiento experimental no contempló la calcinación de la ilmenita posterior a su reuso, únicamente se realizó un proceso de filtración y secado del material hasta peso

constante, lo cual no elimina completamente sustancias orgánicas de alto peso molecular adsorbidas en la superficie del material.

Como recomendación para posteriores estudios, sería relevante realizar la calcinación del material después del reuso y evaluar su desempeño en la decoloración, esto permitirá decidir si el incremento en la eficiencia de la decoloración es lo suficientemente alto como para cubrir los costos energéticos y en tiempo asociados a la calcinación del material.

5. Conclusiones

Se identificó una elevada concentración de materia orgánica oxidable en la solución residual pura, siendo necesario establecer una concentración inicial mediante diluciones con agua desionizada para garantizar que la luz ultravioleta lograra excitar el par “hueco”-electrón entre la banda de valencia y la banda de conducción del Dióxido de Titanio. Las pruebas realizadas sobre la dilución pura indican que sería necesario un periodo de irradiación demasiado elevado para promover la decoloración fotocatalítica de la solución residual pura, por lo cual se considera más viable adecuar el medio de reacción con agua para disminuir la absorbancia de la muestra hasta un punto tal en que la reacción se pudiera llevar a cabo, en lugar de incurrir en mayores costos energéticos al incrementar los tiempos de exposición.

El proceso de decoloración de la solución residual con contenido de colorantes derivados del trifenilmetano se pudo llevar a cabo usando el mineral Ilmenita como catalizador, este presentó el mejor desempeño en la decoloración al ser irradiado con luz ultravioleta tipo C (254 nm) y al disminuir el tamaño de partícula al rango entre 45 y 90 micrómetros. Se pudo constatar que la presencia de impurezas, principalmente de arena (dióxido de silicio) y la concentración de los colorantes en la solución residual, influyen en la intensidad con la cual la luz ultravioleta llega al catalizador, lo cual ocasiona que a menor intensidad de radiación, el proceso Foto-Fenton gobierne la decoloración, sin embargo, no se logra obtener un porcentaje de decoloración superior al 30%. Por el contrario a mayor intensidad de radiación, la fotocatalisis con dióxido de titanio presentó una incidencia mayor en el proceso, teniendo en cuenta que se obtuvieron porcentajes hasta el 99% de decoloración y 70% de degradación de materia orgánica.

Se pudo identificar a la luz ultravioleta tipo C como la fuente de luz que mejor desempeño presentó sobre la decoloración debido a la activación del par “hueco”-electrón en la superficie del dióxido de titanio, lo anterior se pudo establecer debido a que la irradiación con luz ultravioleta tipo A no presentó una decoloración mayor al 30% lo cual permitió establecer que no se logró la activación del semiconductor, en este caso la decoloración se llevó a cabo por acción del proceso foto-Fenton, el cual no requiere energías tan altas para su ejecución.

La caracterización del mineral permitió identificar la presencia de dióxido de titanio y óxido ferroso en una amplia proporción, así como la presencia de impurezas de dióxido de silicio el cual se encontraba como granos completos y como impureza dentro del sistema FeTiO_3 hexagonal de la ilmenita. La caracterización de difracción de rayos X permitió identificar la presencia en pequeña proporción de la fase rutilo en la estructura de la ilmenita,

siendo la fase de FeTiO_3 la que mayor presencia tiene en la estructura del mineral. Adicionalmente se pudo establecer una superficie específica entre 4 y 5 veces mayor a la ilmenita analizada en otros estudios, lo cual le brinda una capacidad de adsorción importante, la cual se incrementó casi en 4 veces al realizar el análisis de área superficial sobre la muestra triturada a un menor tamaño de partícula.

Se logró evidenciar un óptimo en la carga de la ilmenita al analizar el efecto de la misma sobre el proceso, un incremento por encima de los 0.7 g/l de carga genera un proceso de inhibición, principalmente por el incremento en la concentración de partículas de catalizador y de impurezas del mismo que opacan la solución y disminuyen la intensidad con la cual la luz irradiada actúa sobre otras partículas de catalizador. De igual forma una disminución en el tamaño de partícula promovió un incremento en el área específica de la ilmenita y por consiguiente un mayor porcentaje de decoloración de la solución residual.

Se pudo establecer que la ilmenita es estable después de 4 usos en el proceso de decoloración de la solución residual, al obtenerse en todos los casos porcentajes de decoloración mayores al 90% después de 3 horas de irradiación, la pérdida de eficiencia se debe principalmente a la contaminación de la superficie del catalizador con sustancias orgánicas intermedias generadas por la decoloración, sin embargo, es importante validar si un tratamiento posterior permite incrementar la eficiencia de la decoloración y utilizar la técnica de carbono orgánico total para determinar no solo la capacidad de eliminación de color de la ilmenita en el proceso fotocatalítico, sino también su capacidad de mineralizar y convertir a CO_2 los contaminantes orgánicos estudiados.

Referencias

ETH Zurich, 2016. *Metal Physics and Technology*. [Online] Available at: <http://www.metphys.mat.ethz.ch/research/mms/his> [Accessed 12 05 2016].

Acosta Ríos, J. W., 2012. *Oxidación electroquímica de aguas residuales*. España: Editorial Académica Española.

Al-Dokheily, M. E., 2014. Structure and Band Gap Energies of Nano Titanium Dioxide Doped With the Fifth Group Elements. *Chemical and Process Engineering Research*, Volume 25, pp. 67-75.

Andreozzi & al., e., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, Volume 53, pp. 51-59.

Bahneman, W., Muneer, M. & Haque, M., 2007. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catalysis Today*, Issue 124, pp. 133-148.

Blanco, J., 2009. *Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton*. Cataluña: Universidad Politécnica de Cataluña.

Blanco, J. & Malato, S., 2003. *Solar detoxification*. Almeria, España: United Nations Educational.

Blanco, J., Malato, S. & Estrada, C., 2005. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: Argentina: CONICET.

Candal, R. J., Rodriguez, J. & Colón, G., 2005. Materiales para fotocátalisis y electrofotocátalisis. In: Argentina: CONICET.

Carp, O., Huisman, C. L. & Reller, A., 2004. Photinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, Issue 32, pp. 33-177.

Epling, G. & Lin, C., 2002. Investigation of retardation effects on the titanium dioxide photodegradation system. *Chemosphere*, 46(6), pp. 937-944.

Faisal, M., Abu Tariq, M. & Muneer, M., 2007. Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. 72(2), pp. 233-239.

Fan, H.-J. et al., 2009. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification. *Journal of Hazardous materials*, 171(1-3), pp. 1032-1044.

García-Muñoz, P., Pliego, G., Zazo, J. & Bahamonde, A., 2016. Ilmenite (FeTiO₃) as low cost catalyst for advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), pp. 542-548.

Gottschalk, C., Libra, J. A. & Sau, A., 2010. *Ozonization of water and wastewater: A Practical Guide to Understanding Ozone and its*. 2 ED ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & CO.

Hakki, A., Dillert, R. & Bahnemann, D., 2009. Photocatalytic conversion of nitroaromatic compounds in the presence of TiO₂. Issue 144.

- Hermann, J. M., 2005. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogenea. In: *SOLAR SAFE WATER*. Francia: Université Claude Bernard Lyon1,.
- Hoigne, J., 1998. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Volume 5.
- Jayant, D. & Aniruddha, P., 2009. *Simple method of measuring the Band Gap Energy value of TiO₂ using a UV/Vis/NIR spectrometer*, Shelton. USA: PerkinElmer.
- Jun, W., Gang, Z., Zhaohong, Z. & Xiangdong, Z., 2007. Investigation on degradation of azo fuchsine using visible light in the presence of heat-treated anatase TiO₂ powder. *Dyes and pigments*, Issue 75, pp. 335-343.
- Kazuya, N. & Akira, F., 2012. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Volume 13, pp. 169-189.
- Kirk, R. & Othmer, D., 1991-1998. Encyclopedia of chemical technology. In: 4 ed. s.l.:Wiley, pp. 266-267.
- Kos, L. & Perłowski, J., 2007. Application of photocatalytic oxidation in the presence of TiO₂ in small sewage treatment plants..
- Martínez, O., 2009. *Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada*. España: Universidad de Cantabria.
- Mehdilo, A. & Irannajad, M., 2016. Comparison of microwave irradiation and oxidation roasting as pretreatment methods for modification of ilmenite physicochemical properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33(1), pp. 59-72.
- Mehdilo, A., Irannajad, M. & Rezai, B., 2015. Chemical and mineralogical composition of ilmenite: Effects on physical and surface properties. *Minerals Engineering*, Volume 70, pp. 64-76.
- Melin, Gina; National Water Research Institute, 2000. *Treatment Technologies for removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from drinking water*, Fountain Valley, California: Center for Groundwater Restoration and Protection-NWRI.
- Mineralogical Society of America, 2016. *handbook of mineralogy*. [Online] Available at: <http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/magnetite.pdf> [Accessed 08 05 2016].
- Mineralogical Society of America, 2016. *handbook of mineralogy*. [Online] Available at: <http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/ilmenite.pdf> [Accessed 08 05 2016].
- Olarte, Á. & Pulido, D., 2010. *Evaluación a nivel laboratorio de un sistema de oxidación*, Bogotá: s.n.
- Oppenländer, T., 2003. *Photochemical purification of water and air*. Primera ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- Ozkan, U., 2009. *Design of Heterogeneous Catalysts New Approaches Based on Synthesis, Characterization and Modeling*. s.l.:Wiley.

Particle Analytical, 2016. *Particle Analytical*. [Online] Available at: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet/surface-area-bet-theory/>

[Accessed 26 April 2016].

Ramirez, J., Costa, C. & Madeira, L., 2005. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. *Catalysis Today*, Volume 107, pp. 68-76.

Ramírez, J. H., Costa, C. A. & MAdeira, L. M., 2007. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*, Issue 71, pp. 44-56.

Ramírez, J. H. et al., 2009. Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From Batch to continuous reactor operation. Issue 148, pp. 394-404.

Ramírez, J. H., Madeira, L. M. & Vicente, M. Á., 2010. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay - based catalysts for wastewater treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, Mayo, Issue 98, pp. 10-26.

Ramirez, J. H., Vicente, M. A. & Madeira, L. M., 2010. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(1-2), pp. 10-26.

Rittman, B., n.d. *Environmental Biotechnology*. s.l.:McGraww Hill.

Romero, M. I. H., 2003. *Tratamiento Fotocatalítico de aguas residuales utilizando TiO2 comocatalizador*. Poza Rica, Veracruz: Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

Ruthven, D. M., 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Nueva york: John Wiley & sons, inc.

Sabnis, R. W., 2010. *HANdbook of biological dyes and stains*. Hoboken(New Jersey): Wiley & sons Inc..

Thermo Fisher Scientific Inc., 2015. *Thermo Scientific XRF Techonology*. [Online] Available at: <https://www.thermoscientific.com/content/tfs/en/about-us/general-landing-page/xrf-technology.html>

[Accessed 04 April 2016].

Tripathi, S., Pathak, V. & Tripathi, D. M., 2011. Application of ozone based treatments of secondary effluents. *Bioresource Technology*, Issue 102, pp. 2481-2486.

U.S Environmental Protection Agency, 1994. *Extraction and beneficiation of ores and minerals*, Washington D.C.: EPA.

Varela Reyes, D. J., 2013. *Evaluación de la viabilidad técnica y de costos de la aplicación de un proceso avanzado de oxidación foto catalítico en el tratamiento de aguas residuales del sector textil de Bogotá*, Bogotá: Universidad NAcional de Colombia.

Xu, H.-y., Zheng, Z. & Mao, G.-J., 2010. Enhanced photocatalytic discoloration of acid fuchsine wastewater by TiO₂/schorl composite catalyst. Issue 175, pp. 658-665.

Zhou, H. et al., 2015. A review of dioxin-related substances during municipal solid waste incineration.. *Waste management (New York, N.Y.)*, Volume 36C, pp. 106-118.

ANEXOS

A continuación, se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a la solución residual de colorantes pura, la solución residual de colorantes diluida al 5% y la caracterización de la solución residual tratada con 0.7 g/l de ilmenita.

De igual forma se presentan los resultados de la caracterización por EDX (Energía dispersa de rayos X) realizada a los granos de ilmenita analizados por medio de la técnica de microscopía de barrido electrónico (SEM).

Anexo A

Caracterización solución residual de colorantes pura.

CARCATERIZACION DE AGUAS



Marzo de 2015

IT-06037488



CARACTERIZACIÓN DE AGUAS

-Zona de Lavado - Área de Coloración -

1. ANTECEDENTES

El Centro de Procesamiento Laboratorio Clínico Compensar, localizado en la Calle 63 No. 28 – 42, en Bogotá D.C., tiene como actividad la prestación de servicios en salud y laboratorio clínico.

Con el fin de estudiar la calidad de las aguas de uno de sus procesos y el cumplimiento de la Norma Distrital de acuerdo con lo establecido en la Resolución 3957 de 2009 de la Secretaría Distrital de Ambiente, se realizó la caracterización de estas aguas el día 02 de Marzo de 2015. En este documento se resumen los resultados.

2. SITIOS DE MUESTREO

Se caracterizaron las aguas en un punto identificado como Zona de Lavado Área de Coloración (Ver Fotos 1 y 2) antes de ser almacenado y posteriormente dispuesto por un tercero. Las aguas provienen del lavado del proceso de tinción de muestras de laboratorio (tinción de Gram 4 galones/Semana, tinción Zielh Neelsen 1galon/semana) de acuerdo con la información suministrada por los funcionarios de la empresa. Como sistema de pretratamiento para el efluente se tienen rejillas. El GPS presenta interferencia en este punto.

3. DESCRIPCIÓN DEL MUESTREO

Las muestras fueron tomadas de forma puntual por personal de Conoser Ltda.

La temperatura y el pH se midieron con un potenciómetro digital, calibrado con soluciones buffer de 4 y 7 unidades. Se realizó la medición de los sólidos sedimentables en cono Imhoff. El caudal fue aforado por el método volumétrico, de acuerdo con el Protocolo de Toma y Preservación de Muestras CON-SGC-AP-M-13.

El muestreo fue realizado a las 9:35 horas, el día 02 de Marzo de 2015.

En el sitio de muestreo se tomaron tres muestras puntuales; una para los análisis de DBO₅, SST, detergentes (SAMM), una para los análisis de DQO y fenoles y una última para el análisis de sulfuros.

Las muestras fueron debidamente tomadas y preservadas de acuerdo con la siguiente tabla:



4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

Las técnicas analíticas utilizadas fueron las aprobadas por el IDEAM y por el Método Estándar para Análisis de Aguas y Aguas Residuales de la AWWA, APHA y WEF, de la siguiente manera:

Parámetro	Método	Código	L. Detección
DBO	Incubación 5 días	5210 B	3 mg/L
DQO	Reflujo cerrado	5220 C	50 mg/L
Fenoles	Destilación - Colorimetría	5530 D	0,08 mg/L
pH	Potenciométrico	4500 B	N.A.
SAAM	Extracción	5540 C	0,4 mg/L
Sólidos sedimentables	Cono Imhoff	2540 F	0,5 ml/L h
Sólidos Suspendidos Totales	Gravimétrico	2540 D	5 mg/L
Temperatura	Potenciométrico	2550 B	N.A.
Sulfuros	Yodométrico	4500 F	1,5 mg/L

5. RESULTADOS

La comparación de los resultados con lo establecido en la Resolución 3957 de 2009 de la Secretaria Distrital del Medio Ambiente, se presenta en la Tabla 1, para descargas al alcantarillado.

El pH se encontró en 6,85 unidades, la temperatura fue de 21°C. Los sólidos sedimentables se encontraron inferiores a 0,5 mL/L hr, y el caudal fue de 0,0382 L/s.

6. CONCLUSIÓN

Las aguas de la zona de lavado área de coloración del Centro de Procesamiento de Laboratorio Clínico Compensar, cumplirían con las normas establecidas en la Resolución 3957 de 2009 del Medio Ambiente, en los parámetros caracterizados, con excepción en materia orgánica (DBO, DQO), y fenoles, en caso de ser descargadas directamente al alcantarillado.



Foto 1



DBO5 (mg/L)	5.200	800	No
DQO (mg/L)	27.400	1.500	No
Fenoles (mg/L)	5,40	0,2	No
pH (Unidades)	6,85	5 a 9	Si
SAAM (mg/L)	< 0,4	10	Si
SS (mL/L-h)	< 0,5	≤ 2	Si
SST (mg/L)	242	600	Si
Sulfuros (mg/L)	< 1,5	5	Si
Temperatura (°C)	21	< 30	Si
CENTRO DE PROCESAMIENTO LABORATORIO CLINICO	TABLA 1 COMPARACIÓN CON NORMAS (Marzo 2 de 2015)	 CONOSER LTDA	

Muestra No.:	40495	Fecha de Recepción:	Marzo 2 de 2015
Procedencia:	Centro de Procesamiento Laboratorio Clínico	Fecha de Toma:	Marzo 2 de 2015
Dirección:	Calle 63 No. 28 - 42	Sitio de Toma	Zona de Lavado Área de Coloración
Tipo de Muestra:	Agua / Muestreo Puntual	Tomada por:	Personal Conoser Ltda.

PARAMETRO		CONC.	PARAMETRO		CONC
Aceites y Grasas	mg/L		Hierro	mg/L-Fe	
Arsénico	mg/L-As		Litio	mg/L-Li	
Alcalinidad Total	mg/L CaCO ₃		Manganeso	mg/L-Mn	
Acidez Total	mg/L CaCO ₃		Mercurio	mg/L-Hg	
Aluminio	mg/L-Al		Molibdeno	mg/L-Mo	
Bario	mg/L-Ba		Níquel	mg/L-Ni	
Boro	mg/L-B		Nitratos	mg/L-NO ₃	
Cloro Residual	mg/L-Cl ⁺		Nitritos	mg/L-NO ₂	
Cloruros	mg/L-Cl		Oxígeno Disuelto	mg/L-O ₂	
Cobalto	mg/L-Co		pH	Unidades+	6,85
Cobre	mg/L-Cu		Plata	mg/L-Ag	
Coliformes E. Coli	UFC/100mL		SAAM	mg/L	< 0,4
Coliformes Totales	UFC/100mL		Selenio	mg/L- Se	
Color	UPC		Sólidos Disueltos T.	mg/L	
Conductividad	μS/cm		Sólidos Sedimentables	mL/L-h ⁺	< 0,5
Cromo Total	mg/L-Cr		Sólidos Suspendidos T	mg/L	242
DBO ₅	mg/L-O ₂	5.200	Sólidos Totales	mg/L	
DQO	mg/L-O ₂	27.400	Sulfatos	mg/L- SO ₄	
Dureza Total	mg/L CaCO ₃		Sulfuros	mg/L-S ⁻	< 1,5
Fenoles	mg/L	5,40	Temperatura	°C+	21
Fluoruros	mg/L		Turbiedad	NTU	
Hidrocarburos	mg/l.-Hc				

INFORMACIÓN DE LA MUESTRA

No. Muestra	Sitio de Muestreo	Toma de Muestra		Tipo de Muestra*	Tipo de Envase**	Cantidad (L)	Preservante	Análisis Solicitados
		Fecha	Hora					
40495	torre de humo	02-03-15	9:35	P	V.A	1	Hielo	DBO, SST, O ₂ DI
	Humedad Colocacion	02-03-15	9:35	P	V.A	1	H ₂ O ₄	DDO, Fecol.
		02-03-15	9:35	P	V.A	1	NaOH	S

Anexo B

Caracterización solución residual de colorantes diluida al 5%



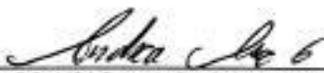
RESULTADOS DE LABORATORIO

Muestra No.:	44228	Fecha de Recepción:	Diciembre 10 de 2015
Procedencia:	Caja de Compensación Familiar Compensar	Fecha de Toma:	Noviembre 26 de 2015
Dirección:	Av. Carrera 68 No. 49ª - 47	Sitio de Toma:	Colorante al 5%
Tipo de Muestra:	Agua / Muestreo Puntual	Tomada por:	Puesta en laboratorio.

PARAMETRO	CONC.	PARAMETRO	CONC.
Aceites y Grasas	mg/L	Hierro	mg/L-Fe
Acidez Total	mg/L CaCO ₃	Mercurio	mg/L-Hg
Alcalinidad Total	mg/L CaCO ₃	Manganeso	mg/L-Mn
Aluminio	mg/L-Al	Níquel	mg/L-Ni
Arsénico	mg/L-As	Nitratos	mg/L-NO ₃
Bario	mg/L-Ba	Nitritos	mg/L-NO ₂
Cadmio	mg/L-Cd	Nitrógeno Total	mg/L-NKT
Carbono Orgánico Total	mg/L-COT	Oxígeno Disuelto	mg/L- O ₂
Cloruros	mg/L Cl-	pH	Unidades 3,56
Cobre	mg/L-Cu	Plata	mg/L-Ag
Coliformes Fecales	NMP/100ml.	Plomo	mg/L-Pb
Coliformes Totales	NMP/100ml.	SAAM	mg/L
Color	UPC	Selenio	mg/L- Se
Conductividad	µS/cm	Sólidos Disueltos T.	mg/L
Cromo Hexavalente	mg/L-Cr ₆	Sólidos Sedimentables	ml/L-h
Cromo Total	mg/L-Cr	Sólidos Suspendedos T	mg/L
DBO ₅	mg/L-O ₂	Sólidos Totales	mg/L
DQO	mg/L-O ₂	Sulfatos	mg/L- SO ₄
Dureza Total	mg/L CaCO ₃	Sulfuros	mg/L-S-
Fenoles	mg/L	Temperatura	°C
Fosfatos	mg/L-PO ₄	Turbiedad	NTU
Hidrocarburos	mg/L-Hc	Zinc	mg/L-Zn

Fecha de Análisis Conoser Ltda.: 10 de Diciembre 2015 a 17 de Diciembre de 2015

Observaciones:

Jefe de Laboratorio:  Fecha: Diciembre 17 de 2015
 Q. Andrea Arce G. Matricula PQ-4686 Consejo Profesional de Química
 PBX: 2312699. Dir. Carrera 27B No. 70 - 10, Bogotá

Recibido a conformidad:

Nota: La muestra ha sido preservada según lo establecido en el método estándar para análisis de aguas y aguas residuales.
 Una vez expire el periodo de preservación, la muestra será desechada. resultados válidos para la muestra analizada solamente
 SGC-AP-LRI-03

Anexo C

Caracterización solución residual de colorantes tratada con 0.7 g/l de ilmenita



RESULTADOS DE LABORATORIO

Muestra No.:	43561	Fecha de Recepción:	Octubre 23 de 2015
Procedencia:	Caja de Compensación Familiar Compensar	Fecha de Toma:	Octubre 15 de 2015
Dirección:	Av. Carrera 68 No. 49* - 47	Sitio de Toma	Muestra 1510-2
Tipo de Muestra:	Agua / Muestreo Puntual	Tomada por:	Puesta en laboratorio.

PARAMETRO		CONC.	PARAMETRO		CONC.
Aceites y Grasas	mg/L		Hierro	mg/L-Fe	
Acidez Total	mg/L CaCO ₃		Mercurio	mg/L-Hg	
Alcalinidad Total	mg/L CaCO ₃		Manganeso	mg/L-Mn	
Aluminio	mg/L-Al		Níquel	mg/L-Ni	
Arsénico	mg/L-As		Nitratos	mg/L-NO ₃	
Bario	mg/L-Ba		Nitritos	mg/L-NO ₂	
Cadmio	mg/L-Cd		Nitrógeno Amoniacal	mg/L	
Cloro Residual	mg/L		Oxígeno Disuelto	mg/L- O ₂	
Cloruros	mg/L Cl-		pH	Unidades	3,13
Cobre	mg/L-Cu		Plata	mg/L-Ag	
Coliformes Fecales	NMP/100mL		Plomo	mg/L-Pb	
Coliformes Totales	NMP/100mL		SAAM	mg/L	
Color	UPC (1/20)		Selenio	mg/L- Se	
Conductividad	μS/cm		Sólidos Disueltos T.	mg/L	
Cromo Hexavalente	mg/L-Cr ₆		Sólidos Sedimentables	mL/L-h	
Cromo Total	mg/L-Cr		Sólidos Suspendidos T	mg/L	
DBO ₅	mg/L-O ₂		Sólidos Totales	mg/L	
DQO	mg/L-O ₂	1.270	Sulfatos	mg/L- SO ₄	
Dureza Total	mg/L CaCO ₃		Sulfuros	mg/L-S-	
Fenoles	mg/L		Temperatura	°C	
Fosfatos	mg/L-PO ₄		Turbiedad	NTU	
Hidrocarburos	mg/L-Hc		Zinc	mg/L-Zn	

Fecha de Análisis Conoser Ltda.: 23 de Octubre de 2015 a 30 de Octubre de 2015

Observaciones:

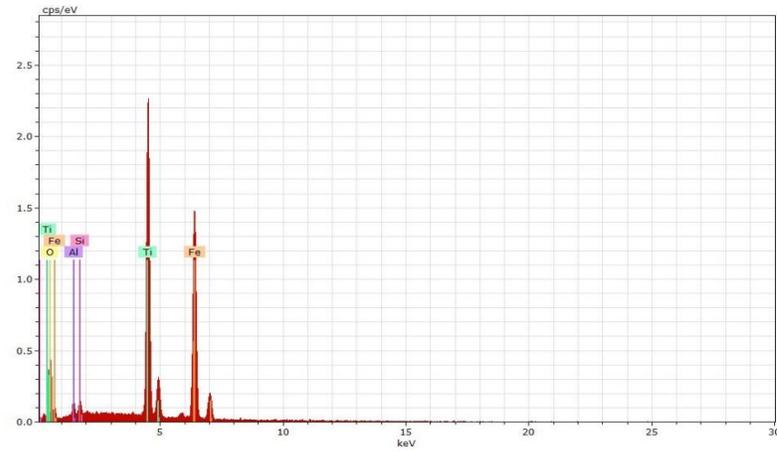
Jefe de Laboratorio:  Fecha: Noviembre 5 de 2015
Q. Andrea Arce G. Matrícula PQ-4686 Consejo Profesional de Química
PBX: 2312699. Dir. Carrera 27B No. 70 - 10, Bogotá

Recibido a conformidad: _____

Nota: La muestra ha sido preservada según lo establecido en el método estándar para análisis de aguas y aguas residuales.
 Una vez expire el periodo de preservación, la muestra será desechada. resultados válidos para la muestra analizada solamente
 SGC-AP-LRL-03

Anexo D

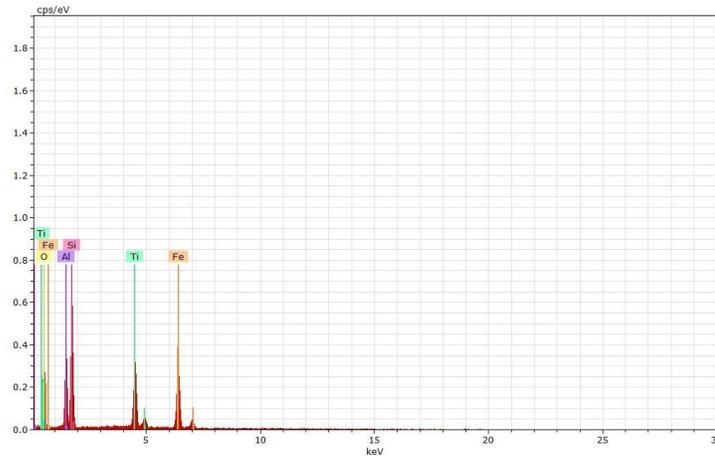
A continuación se presentan las gráficas de resultados de análisis EDX realizados sobre los granos de ilmenita



Spectrum: AM8 2430

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	48.76	43.54	70.94	9.07
Fe	26	K-series	33.33	29.76	13.89	0.93
Ti	22	K-series	28.17	25.15	13.69	0.84
Al	13	K-series	1.02	0.91	0.88	0.11
Si	14	K-series	0.72	0.64	0.59	0.08
Total:			112.00	100.00	100.00	

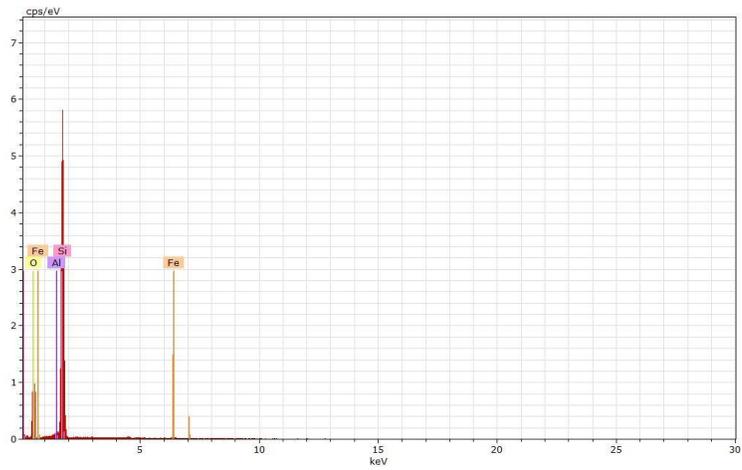
Anexo D.1 Resultados de análisis EDX sobre área gris clara del grano B de ilmenita.



Spectrum: AM8 2431

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	53.51	50.25	69.24	10.24
Si	14	K-series	17.64	16.56	13.00	0.90
Fe	26	K-series	14.84	13.94	5.50	0.50
Ti	22	K-series	10.39	9.75	4.49	0.38
Al	13	K-series	10.11	9.50	7.76	0.62
Total:			106.50	100.00	100.00	

Anexo D.2 Resultados de análisis EDX sobre área gris oscura del grano B de ilmenita.



Spectrum: AM8 2432

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	54.75	57.55	70.54	8.40
Si	14	K-series	39.25	41.25	28.80	1.80
Al	13	K-series	0.61	0.64	0.46	0.07
Fe	26	K-series	0.54	0.56	0.20	0.07
Total:			95.15	100.00	100.00	

Anexo D.3 Resultados de análisis EDX sobre grano A de ilmenita.