

Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol

Edison Gil Pavas

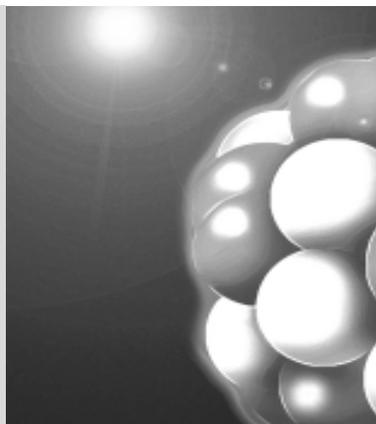
Magister en Ingeniería Química. Profesor del Departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT.
egil@eafit.edu.co

Marianela Cabrera Limpias

Ingeniera de Procesos egresada de la Universidad EAFIT.
macali@starmedia.com

Sergio Alejandro Jaramillo Jiménez

Ingeniero de Procesos, egresado de la Universidad EAFIT.
Actualmente trabaja en ALICO S.A.
sjarami@sigma.eafit.edu.co



Recepción: 20 de enero de 2003 | Aceptación: 12 de marzo de 2003

Resumen

Como una propuesta para eliminar componentes químicos altamente tóxicos de los desechos industriales, los investigadores estudian el comportamiento del sistema compuesto cromo hexavalente / 4-clorofenol cuando es sometido a un proceso de degradación por medio de fotocatalisis heterogénea en un foto-reactor Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) a escala piloto. Se analiza el efecto de los parámetros de operación más importantes del foto-reactor sobre la concentración final de los contaminantes, para determinar las condiciones de operación con las que se alcancen los máximos niveles de degradación posibles. Las variables analizadas fueron pH, concentración de catalizador, tiempo de recirculación y la relación de concentraciones iniciales entre contaminantes. El parámetro que más influye sobre los niveles de remoción alcanzados es el pH, el cual tiene un efecto opuesto para cada uno de los contaminantes, esto implica que, teóricamente no se puede adoptar un único conjunto de parámetros de operación que favorezca la degradación de ambos. Pero en la práctica se obtienen elevados niveles de degradación de ambos contaminantes en el punto óptimo de operación del cromo.

También se observa que la concentración de catalizador no ejerce efecto significativo sobre la degradación de los contaminantes, al menos para las concentraciones iniciales estudiadas. El tiempo de recirculación, está en estrecha relación con la cinética de degradación de cada contaminante, para el 4-clorofenol se alcanzan niveles elevados de degradación en corto tiempo, mientras que para el cromo hexavalente se requiere tiempos de recirculación más prolongados para alcanzar los mismos niveles de degradación que para el 4-clorofenol. La relación de concentraciones iniciales de los contaminantes también ejerce un efecto opuesto sobre los niveles de degradación alcanzados para cada contaminante, la reducción de cromo hexavalente se favorece con elevadas concentraciones iniciales de 4-clorofenol, mientras que la oxidación de 4-clorofenol se favorece con elevadas concentraciones iniciales de cromo hexavalente, lo que sugiere cierta sinergia entre las reacciones de oxido-reducción del 4-clorofenol y del cromo hexavalente. Finalmente, se obtuvo una reducción de cromo hexavalente del 97% y oxidación de 4-clorofenol del 94.9%.

Palabras Claves

Fotocatálisis/ foto-oxidación/
clorofenol/ cromo hexavalente/
dióxido de titanio

Abstract

As a proposal to eliminate highly toxic chemical components derived from industrial waste, the researchers study the behavior of the compound hexavalent chromium / 4-chlorophenol system when subjected to photodegradation in a photo-reactor Compound Parabolic Cylinder (CPC) to scale pilot. The effect is analyzed in order to determine the operation conditions to reach the highest degradation levels possible. The analyzed variables were pH, concentration of catalyst (TiO_2), time of recirculation and the relation of initial concentrations among polluting agents. The factor that most influences the levels of removal reached is the pH, which has a different effect for each of the pollutants. This implies that, theoretically, you cannot adopt a unique group of operation parameters to favor the degradation of both. However, in the practice, high levels of degradation of both pollutants are obtained in the optimal point of operation of the chrome.

It is also observed that the catalyst concentration does not influence the degradation of the polluting agents significantly, at least for the initial concentrations studied. The recirculation time is closely related to the kinetics of degradation of each polluting agent. Elevated degradation levels are reached in a short time for 4-chlorophenol, while more prolonged recirculation times are required for hexavalent chromium. The relation of initial concentrations of the polluting agents also exerts an opposite effect on the degradation levels reached for each polluting agent. The hexavalent chromium reduction is favored with high initial concentrations of 4-clorofenol, whereas the oxidation of 4-chlorofenol is favored with high initial hexavalent chromium concentrations, which suggests some synergy between the oxidation-reduction reactions of 4-chlorophenol and hexavalent chromium. Finally, a 97% hexavalent chromium reduction and a 94.9% oxidation of 4-chlorophenol were obtained.

Key Words

Photocatalysis/
Photo-Oxidation/
Chlorophenol/ Hexavalent
Chromium/ Titanium dioxide

1. Introducción



odas las actividades industriales generan, inevitablemente, una gran cantidad de contaminantes y desechos como resultado de sus operaciones internas de transformación. Estos contaminantes se generan a través de todo el ciclo de vida del producto, bien sea en la consecución de las materias primas, en su transformación y distribución o en última instancia durante su uso por parte del consumidor final.

Como resultado, el ambiente sufre graves problemas. Las emisiones industriales incontroladas han destruido la pesca, han deteriorado el ambiente de las ciudades, han afectado la productividad agrícola y han creado repercusiones desfavorables en la salud pública y espacios de recreación. Esto ha llevado a que la actitud pública cambie drásticamente y la creciente inquietud por el ambiente obligue a las principales industrias a iniciar programas para reducir la contaminación a través del control y tratamiento de residuos dentro de la planta (Hamza, 1991).

Este aumento de la sensibilidad social frente al problema de la contaminación ambiental ha hecho que se impongan controles cada vez más rigurosos a los contaminantes emitidos; lo cual se ha materializado en la aparición de regulaciones ambientales cada vez más exigentes sobre las cantidades permitidas de estas sustancias en el aire, el agua y los suelos.

Así, los avances en investigaciones acerca del efecto de ciertos contaminantes, normas ambientales más estrictas y factores económicos han impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación de aguas residuales. Estas tecnologías se han generado bajo la premisa de que los métodos más deseables para tratar efluentes acuáticos son aquellos capaces de eliminar los compuestos contaminantes residuales o transformarlos en materiales inocuos al hombre y a la naturaleza a un bajo coste (Márquez, 2000).

Dentro de estas nuevas tecnologías se encuentran los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA). Estos permiten ya sea, destruir completamente los contaminantes orgánicos, "mineralizándolos", al realizarse reacciones hasta convertirlos en CO_2 y H_2O ; o producir compuestos más deseables que los compuestos originales. Estos procesos se han venido desarrollando a través de la última década y han probado ser efectivos en la destrucción de muchos contaminantes orgánicos.

Uno de los POA más prometedores en el tratamiento de aguas residuales es la fotocatalisis heterogénea mediada por semiconductores, la cual se basa en la destrucción de los contaminantes en la superficie de un sólido (fotocatalizador heterogéneo) excitado con energía radiante (visible o UV).

Sin embargo, las investigaciones sobre la capacidad de degradación de contaminantes orgánicos a través de esta técnica se ha limitado al estudio de unos pocos compuestos y aún existe una gran cantidad de ellos por estudiar.

Existe una gran cantidad de compuestos tóxicos que no se pueden eliminar de las aguas residuales mediante la oxidación biológica. Estos compuestos nocivos son difícilmente degradables, ya que resultan demasiado tóxicos para los microorganismos utilizados en los procesos de depuración biológica de efluentes.

La búsqueda de tecnologías limpias para el tratamiento de estos contaminantes contribuye al desarrollo de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), los cuales son capaces de degradar estos contaminantes a sustancias que son inocuas para el medio ambiente por lo que constituyen uno de los futuros recursos tecnológicos para el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos.

Los POA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue establecido inicialmente por W.H. Glaze y colaboradores (Glaze, 2000), quienes definieron los POAs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH^\bullet). Este

radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica (Doménech, 1998).

La eficiencia de estas técnicas se basa en la participación de radicales hidroxilo, OH^\bullet que poseen las propiedades adecuadas para atacar la mayoría de los compuestos orgánicos y reaccionar $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que los oxidantes alternativos. (Alfano, 1997).

1.1 Fotocatálisis Heterogénea

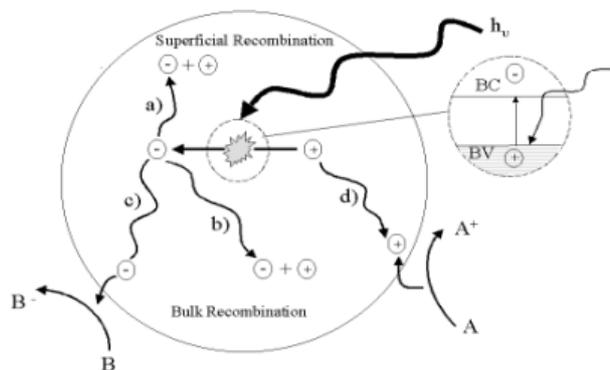
La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (fotocatalizador heterogéneo que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes sin que el catalizador sufra cambios químicos. La fuerza impulsora de este proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas (Doménech, 1998).

Cuando una partícula de semiconductor es excitada con luz de alta energía se originan pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de nanosegundos (figura 1). Estos pares pueden llevar a cabo varios procesos:

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

En la fotocatálisis se busca inhibir los procesos de recombinación a y b, y promover los procesos de migración c y d; ya que son estos últimos los que después de una cadena de reacciones terminan oxidando la materia orgánica.

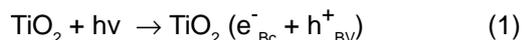
Figura 1. Procesos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito bajo iluminación (Doménech, 1998)



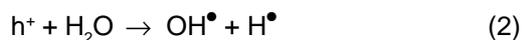
1.2 Mecanismos de reacción

El mecanismo completo por medio del cual se efectúa la oxidación es el siguiente (Gómez, 2000):

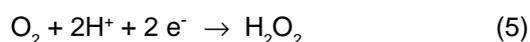
Se ilumina un semiconductor (por ejemplo TiO_2) con luz ultravioleta de energía superior al *band gap* que origina un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos en la banda de valencia (par electrón-hueco). Ecuación (1).



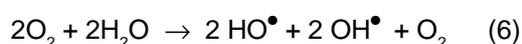
En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O adsorbida como con grupos OH^- para formar radicales hidroxilo (OH^\bullet) (ecuaciones 2 y 3):

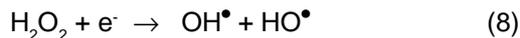
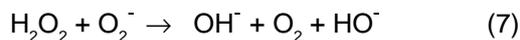


Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular que actúa como aceptor de electrones para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno (ecuaciones 4 y 5):



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilo mediante las siguientes reacciones:

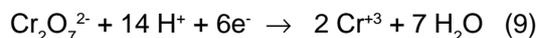




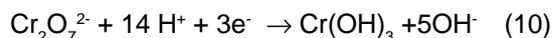
Finalmente, los radicales hidroxilo generados, son capaces de atacar y oxidar los compuestos orgánicos presentes.

El mecanismo de la degradación fotocatalítica del Cr(VI) es debido a la captura de electrones de la banda de conducción seguido por la reducción. De acuerdo a las ecuaciones (9) and (10), dependiendo del pH. (Khalil, 1998), (Lin, 1993).

En medio ácido:



Para soluciones Alcalinas;



2. Descripción de los contaminantes

Cromo hexavalente y 4-clorofenol

Dada la elevada importancia ambiental del cromo hexavalente y el 4-clorofenol, por su alta toxicidad, posibles efectos carcinogénicos sobre los humanos y que los métodos disponibles actualmente para su remoción son ineficientes, se escogen estos dos compuestos como modelos para ser tratados por medio de fotocatalisis, además, dada su naturaleza (ión metálico-contaminante orgánico) permiten estudiar el comportamiento de un sistema complejo, lo que se aproxima a la situación real de un vertimiento industrial.

2.1 Cromo Hexavalente

Los iones metálicos tienen tiempos de vida infinitos, dentro de la cadena trófica pueden acumularse hasta niveles de concentración tóxicos. Como resultado, en la actual sociedad altamente industrializada, el ambiente se encuentra saturado con una multitud de metales iónicos potencialmente dañinos y tóxicos (Lin, 1993).

El cromo es un elemento encontrado naturalmente en rocas, animales, plantas, suelo, gases y polvos

volcánicos. El cromo está presente en el ambiente en diferentes formas, Cr^0 , Cr^{3+} y Cr^{6+} . El Cr^{3+} se encuentra naturalmente en el ambiente y es un nutriente esencial. El Cr^0 y el Cr^{6+} se producen generalmente en procesos industriales. El metálico, Cr^0 , se usa para la fabricación de acero (atsdr, julio 6, 2002). El Cr^{3+} y el Cr^{6+} se usan para la elaboración de recubrimientos metálicos, tintas y pigmentos; además, para el curtido de cuero y la preservación de la madera (Schrank, 2002).

La presencia de metales pesados en cuerpos acuáticos constituye un problema grave de contaminación. La mayor fuente de éstos metales pesados es la descarga inadecuada de aguas de desecho industrial. Para el caso del cromo hexavalente, estos efluentes se deben tratar con el fin de reducir su concentración, puesto que su presencia afecta los procesos de nitrificación de los ambientes acuáticos y produce un incremento sustancial de la materia orgánica presente en ellos. La concentración máxima permitida para el cromo hexavalente es diferente para cada país. Este límite usualmente está establecido alrededor de 0.05 ppm (Lin, 1993).

En el aire los compuestos de cromo están presentes en su mayoría como partículas finas de polvo, las cuales eventualmente se posan sobre la tierra y el agua. El cromo puede atacar fuertemente el suelo y solamente una pequeña cantidad se puede disolver en agua y penetrar a mayor profundidad hacia el agua subterránea.

Se han observado reacciones alérgicas consistentes en enrojecimiento severo e inflamación de la piel. Varios estudios han demostrado que los compuestos del cromo hexavalente pueden incrementar el riesgo de cáncer de pulmón. La Organización Mundial de la Salud (WHO), el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) y la Agencia para la Protección del Ambiente (EPA) han clasificado al cromo como un carcinogénico para los humanos (Schrank, 2002).

2.2 4-Clorofenol

Los clorofenoles son compuestos químicos orgánicos en los cuales uno o más átomos de hidrógeno del fenol son reemplazados por uno o más átomos

de cloro. Existen cinco tipos básicos de clorofenoles (mono, di, tri, tetra y pentasustituídos) dentro de los cuales encuentran diecinueve compuestos diferentes.

Todos los clorofenoles son sólidos a temperatura ambiente excepto el 2-clorofenol (hcsc, julio 6, 2002). También, poseen un fuerte sabor y olor característico, detectables incluso a bajas concentraciones en el agua.

Entre los contaminantes de alta prioridad, los clorofenoles representan una importante clase de contaminantes ambientales del agua. Muchos de los compuestos clorofenólicos presentes en aguas de desecho provienen principalmente de intermediarios o subproductos químicos de las industrias petroquímica, papelera, de plásticos, de pesticidas e insecticidas y también de la desinfección convencional del agua potable (hcsc, julio 6, 2002).

Los clorofenoles con pocos átomos de cloro se usan principalmente como materias primas para la síntesis de clorofenoles superiores o herbicidas (Chemicaland 21, julio 6, 2002). Los monoclorofenoles se emplean generalmente como intermediarios en la manufactura de tinturas. El 2,4-diclorofenol se usa en grandes volúmenes en la fabricación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético. En la serie de los triclorofenoles, un isómero importante es el 2,4,5-triclorofenol, el cual se emplea como intermediario en la elaboración del herbicida ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético. El 2,3,4,6-tetraclorofenol está disponible comercialmente para ser usado como preservativo. El pentaclorofenol y sus sales de sodio se utilizan extensivamente como agentes antimicrobianos y tienen un amplio espectro de eficacia pesticida (Yue, 2002). Los tetraclorofenoles y los pentaclorofenoles se usan comúnmente para la preservación de la madera (Chemicaland 21, julio 6, 2002).

Los clorofenoles pueden ser introducidos en el agua durante su manufactura y uso, o bien a través de la degradación de otros químicos (por ejemplo, ácidos fenoxialcanóicos). También se pueden formar como resultado de la cloración de materia húmica o de ácidos carboxílicos naturales durante la cloración del agua potable municipal (Chemicaland 21, julio 6, 2002).

En la tabla 1 se pueden observar los niveles de cromo hexavalente y de compuestos fenólicos permisibles en el agua, según el decreto 1594 de junio 26 de 1984, emitido por el Ministerio del Medio Ambiente de Colombia.

Figura 2. Estructura del 4-clorofenol.(Chemicaland21, julio 6,2002)

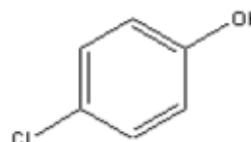


Tabla 1. Niveles permisibles para el control ambiental

| Tipo de agua | Cromo hexavalente (ppm) | Compuestos fenólicos (ppm) |
|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| Potable | 0.050 | 0.002 |
| De uso agrícola | 0.100 | - |
| De uso pecuario | 1.000 | - |
| De uso recreativo | - | 0.002 |
| Vertimientos | 0.500 | 0.200 |

(Decreto 1594 de junio 26 de 1984)

3. Material y método

Se utilizó un foto-reactor cilindro parabólico compuesto (CPC), diseñado para la fotodegradación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Estos dispositivos proporcionan una de las mejores ópticas para los sistemas de baja concentración. El sistema se diseñó con la opción de ser trabajado con luz artificial como con luz solar. El catalizador utilizado fue el dióxido de titanio, TiO_2 , Degussa P25, el cual fue empleado en suspensión en solución.

El foto-reactor CPC presenta las siguientes ventajas:

- Es uno de los reactores ampliamente estudiado y ha alcanzado un desarrollo tecnológico a escala industrial.

- Ha presentado los mejores resultados para fotocatalisis solar.
- Por ser un sistema cerrado permite trabajar en un amplio rango de caudales y presiones (dentro de los permisibles por los materiales de construcción), favoreciendo números de Reynolds elevados, mejorando la transferencia de masa y por ende, la eficiencia global del proceso.
- Es un sistema flexible que puede ser utilizado tanto con lámparas, como con luz solar.
- Gracias al diseño de la superficie reflectante la radiación es distribuida alrededor de todo el foto-reactor, garantizando la iluminación total del área disponible.

El foto-reactor (figura 3) es de tipo cilindro parabólico compuesto, con una cubierta en forma de paralelepípedo, soportada en una estructura de dos niveles. En el nivel superior, se encuentra el foto-reactor como tal. La superficie reflectante está formada por ocho canales de aluminio, sobre el eje de cada uno de ellos se halla un tubo de borosilicato, por el que circula el fluido. Todos los tubos están conectados entre sí en la parte exterior del equipo, por medio de accesorios de PVC. En la tapa del reactor, se encuentran ocho lámparas de luz ultravioleta, ubicadas en línea sobre cada tubo, las cuales se encargan de irradiarlos de forma directa, o indirectamente a través de la superficie reflectante, de esta forma se garantiza que la superficie exterior del tubo esté completamente iluminada. En los tubos de los extremos se hallan conexiones por medio de mangueras que los comunican con la bomba sumergible y con el recipiente de carga de la solución, que se encuentran en el nivel inferior del reactor, de esta forma se cierra el circuito, permitiendo la recirculación del fluido.

El recipiente y la bomba se encuentran unidos por medio de una tubería de PVC que cuenta con un desprendimiento lateral, dotado con una válvula de bola que permite la toma de muestras en cualquier momento del proceso. El equipo también cuenta con un sistema de dosificación de aire que contiene un manómetro, un flujómetro y un filtro.

Figura 3. Foto-reactor CPC, empleado



Las especificaciones del foto-reactor empleado son:

Tubos

- Cantidad: 8
- Longitud: 1.0 m
- Longitud irradiada: 0.93 m
- Diámetro interno: 0.020 m
- Diámetro externo: 0.024 m
- Material: Vidrio borosilicato (Pirex)
- Material de la superficie reflectante: Aluminio
- Material acoples: PVC
- Capacidad de procesamiento: 8 – 15 L/carga

Lámparas

- Clasificación: UV-C
- Longitud: 0.80 m
- Potencia: 30 W
- Longitud de onda: 252 nm
- Gas ionizable: halógeno

Bomba

- Marca: Little Giant
- Caudal máximo: 18.93 L/min
- Máxima cabeza: 3.6 m
- Caudal de trabajo: 8.82 L/min
- $Re = 11710$ (propiedades del agua a 30°C)

Sistema de alimentación de aire

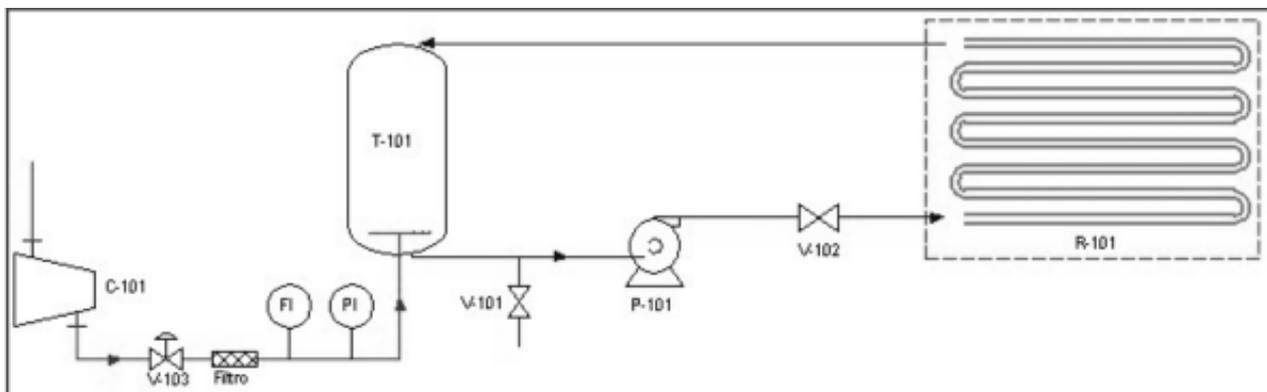
- Filtro de aire
- Flujómetro
- Manómetro

5. Preparación de la alimentación

Cromo hexavalente y 4-clorofenol. Para cada uno de los experimentos se prepararon ocho litros de agua destilada. Para alcanzar las concentraciones de cromo hexavalente y 4-clorofenol en solución establecidas en el diseño de experimentos, se pesaron las cantidades necesarias de dicromato de potasio y de 4-clorofenol, luego, se procedió a disolverlas. Posteriormente, se ajustó el pH requerido con ácido sulfúrico grado analítico al 98% o soda al 48 % con la ayuda de un pH-metro. El catalizador fue pesado en una balanza electrónica para luego ser mezclado con la solución en el recipiente de almacenamiento de 12 L.

Cuando la solución estaba preparada se encendía el sistema de bombeo y el sistema de iluminación, quedando el fluido en recirculación constante sin encender las lámparas durante diez minutos, con el fin de alcanzar el estado estacionario. Posteriormente, se encienden las lámparas y a partir de ese momento se empieza a contabilizar el tiempo de recirculación requerido para cada experimento. Al cabo del tiempo necesario, se apagan las lámparas y la bomba, se toma una muestra de 250 ml. se almacena bajo refrigeración durante un tiempo menor de 24 horas, hasta el momento de ser transportadas al laboratorio donde se analizan. Una vez tomadas la muestra se procede a evacuar la solución remanente en el foto-reactor para realizar posteriormente su limpieza. Ver figura 4.

Figura 4. Diagrama de flujo del proceso de foto-degradación



6. Resultados

6.1 Diseño de experimentos

A continuación se presenta el diseño de experimento obtenido con ayuda del software Statgraphics 5.1, para un modelo de superficie de respuesta compuesto centrado Draper-Lin cuyos experimentos están definidos por las combinaciones de las variables de entrada: pH

(1-7), concentración del catalizador (0.2- 1 g/L), tiempo de recirculación (1-3 horas) y concentración inicial de los contaminantes, se fija 75 ppm para el cromo hexavalente y para el 4-clorofenol. El diseño de experimentos, establece tanto el número de ensayos a realizar, como la relación de cada uno de los factores (en sus diferentes niveles) para cada ensayo.

La concentración inicial de cromo hexavalente es constante en un valor de 75 ppm para todos los experimentos.

Al final de cada uno de los experimentos se lleva a cabo la cuantificación de las variables de respuesta de interés para el caso de estudio (concentración final de 4-clorofenol, concentración final de cromo hexavalente) (tabla 2).

Tabla 2. Diseño de experimentos para el caso de estudio

| Ensayo No. | pH | C. TiO ₂ (g/L) | Tiempo (h) | C ₁ 4-clorofenol (ppm) |
|------------|-----|---------------------------|------------|-----------------------------------|
| 1 | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 50.0 |
| 2 | 4.0 | 0.6 | 2.0 | 50.0 |
| 3 | 4.0 | 0.2 | 2.0 | 75.0 |
| 4 | 4.0 | 0.6 | 2.0 | 75.0 |
| 5 | 4.0 | 0.6 | 1.0 | 75.0 |
| 6 | 4.0 | 0.6 | 2.0 | 100.0 |
| 7 | 7.0 | 0.6 | 2.0 | 75.0 |
| 8 | 4.0 | 0.6 | 2.0 | 75.0 |
| 9 | 7.0 | 0.2 | 3.0 | 100.0 |
| 10 | 4.0 | 0.6 | 2.0 | 75.0 |
| 11 | 4.0 | 1.0 | 2.0 | 75.0 |
| 12 | 1.0 | 1.0 | 3.0 | 100.0 |
| 13 | 4.0 | 0.6 | 2.0 | 75.0 |
| 14 | 7.0 | 0.2 | 1.0 | 100.0 |
| 15 | 7.0 | 1.0 | 1.0 | 50.0 |
| 16 | 1.0 | 0.6 | 2.0 | 75.0 |
| 17 | 4.0 | 0.6 | 2.0 | 75.0 |
| 18 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 100.0 |
| 19 | 4.0 | 0.6 | 3.0 | 75.0 |
| 20 | 4.0 | 0.6 | 2.0 | 75.0 |
| 21 | 4.0 | 0.6 | 2.0 | 75.0 |
| 22 | 1.0 | 0.2 | 3.0 | 50.0 |
| 23 | 7.0 | 1.0 | 3.0 | 50.0 |

(Statgraphics 5.1)

6.2 Datos obtenidos para el sistema cromo hexavalente y 4-clorofenol

Después de realizar los ensayos determinados por el diseño de experimentos, se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 3. Resultados de las variables de respuesta

| Ensayo No. | C _i cromo hexavalente (ppm) | C _f 4-clorofenol (ppm) | % reducción cromo hexavalente | % degradación 4-clorofenol |
|------------|--|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 1 | 56.72 | 54.95 | 24.37 | -9.90 |
| 2 | 57.50 | 3.92 | 23.33 | 92.16 |
| 3 | 54.91 | 11.77 | 26.79 | 84.31 |
| 4 | 66.70 | 47.10 | 11.07 | 37.20 |
| 5 | 64.98 | 31.20 | 13.36 | 58.40 |
| 6 | 55.08 | 35.32 | 26.56 | 64.68 |
| 7 | 60.61 | 15.70 | 19.19 | 79.07 |
| 8 | 66.50 | 47.90 | 11.33 | 36.13 |
| 9 | 60.00 | 52.40 | 20.00 | 47.60 |
| 10 | 66.80 | 46.90 | 10.93 | 37.47 |
| 11 | 60.00 | 27.45 | 20.00 | 63.40 |
| 12 | 29.88 | 90.25 | 60.16 | 9.75 |
| 13 | 66.20 | 47.10 | 11.73 | 37.20 |
| 14 | 56.29 | 45.00 | 24.95 | 55.00 |
| 15 | 56.29 | 28.80 | 24.95 | 42.40 |
| 16 | 29.80 | 66.72 | 60.27 | 11.04 |
| 17 | 66.70 | 47.30 | 11.07 | 36.93 |
| 18 | 63.30 | 35.32 | 15.60 | 64.68 |
| 19 | 70.61 | 34.40 | 5.85 | 54.13 |
| 20 | 66.00 | 47.40 | 12.00 | 36.80 |
| 21 | 66.60 | 47.00 | 11.20 | 37.33 |
| 22 | 64.20 | 47.00 | 14.40 | 6.00 |
| 23 | 70.94 | 37.20 | 5.41 | 25.60 |

6.3 Análisis de resultados

Análisis de la concentración final de cromo hexavalente

La tabla de análisis de varianza ANOVA, (tabla 4) se utilizó para determinar los factores significativos. Se establece un nivel de confianza del 95% (error máximo permisible 5%), por lo tanto se aceptan como significativos aquellos que tengan un error (valor P), menor que 0.05. De ahí se observa que los factores con mayor relevancia en el diseño son: el pH y las interacciones pH-tiempo, concentración de catalizador-concentración inicial de clorofenol, tiempo-concentración inicial de catalizador. Los términos AA y CC, significan que los factores pH y tiempo tienen un comportamiento cuadrático con respecto a la concentración final de cromo hexavalente. Se tiene un valor de R^2 del 87.85%, lo que significa que el modelo explica el 87.85% de las variaciones en la concentración final del cromo hexavalente. El diagrama de Pareto (figura 5) es la representación gráfica de esta tabla.

El diagrama de Pareto muestra qué factores tienen un efecto significativo sobre la concentración final de cromo hexavalente. Para determinar que un factor es significativo, su diagrama de barras debe sobrepasar la línea que representa el 95% de confiabilidad de los resultados del modelo. En el diagrama, se observa que la variable con más influencia sobre la concentración final de cromo hexavalente es el pH y que la relación entre éstas dos variables es directamente proporcional. Las interacciones que presentan el mismo comportamiento son el pH con el tiempo, y las concentraciones iniciales de clorofenol y catalizador. Con un efecto inversamente proporcional sobre la concentración final de cromo, se tiene la interacción entre el tiempo y la concentración inicial de clorofenol. Las demás variables de entrada analizadas independientemente (concentración de catalizador, concentración inicial de clorofenol y tiempo), no influyen significativamente sobre la variable de respuesta.

Análisis de la concentración final de 4-clorofenol

La tabla ANOVA se utiliza para determinar los factores significativos. Se establece un nivel de confianza

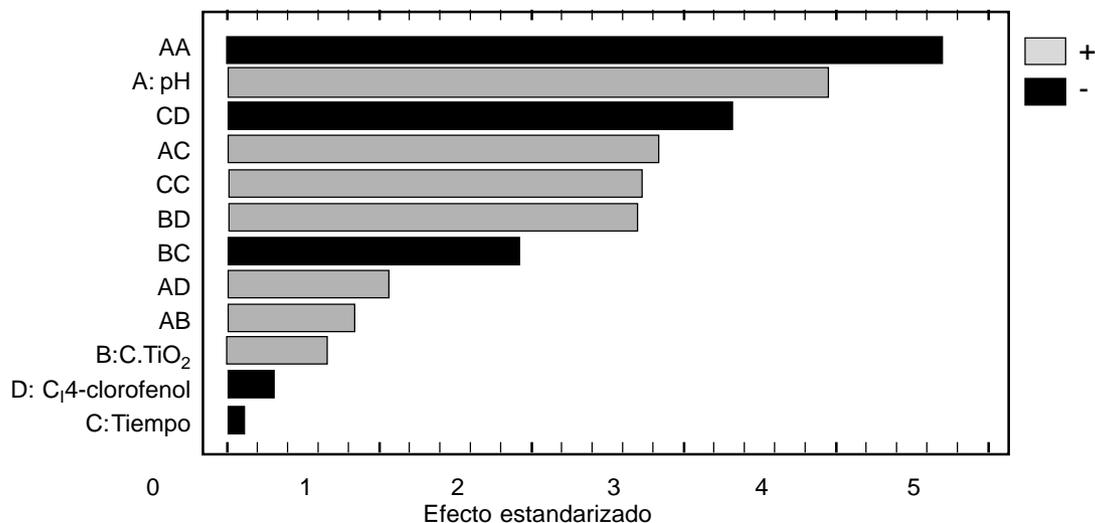
del 95% (error máximo permisible 5%), por lo tanto se aceptan como significativos aquellos que tengan un error (valor P), menor que 0.05. De ahí se observa que el único factor que cumple con este nivel de confianza es el pH con comportamiento lineal, también se nota que el comportamiento cuadrático de este factor es importante. Factores e interacciones tales como concentración inicial de 4-clorofenol, tiempo, concentración de catalizador-tiempo, concentración de catalizador-concentración inicial de 4-clorofenol y tiempo-concentración inicial de 4-clorofenol, son significativos para un nivel de confianza menor. Se tiene un valor de R^2 del 70.20%, lo que significa que el modelo explica el 70.20% de las variaciones en la concentración final de 4-clorofenol. El diagrama de Pareto es la representación gráfica de la tabla 6.

El diagrama de Pareto muestra qué factores tienen un efecto significativo sobre la concentración final de 4-clorofenol. Para determinar que un factor es significativo, su diagrama de barras debe sobrepasar la línea que representa el 95% de confiabilidad de los resultados del modelo. En el diagrama, se observa que la variable con más influencia sobre la concentración final de 4-clorofenol también es el pH, pero a diferencia del cromo hexavalente, la relación entre estas dos variables es inversamente proporcional. Para el nivel de confianza empleado, se tiene que ninguno de los otros factores o interacciones es significativo, sin embargo, los factores c concentración inicial de 4-clorofenol y tiempo, e interacciones como concentración de catalizador-tiempo, concentración de catalizador-concentración inicial de 4-clorofenol y tiempo- concentración inicial de 4-clorofenol, son considerables, por lo cual no se deben omitir en el momento de los análisis. Por otro lado, el factor concentración de dióxido de titanio por sí solo no es relevante, al igual que las interacciones del pH-concentración de catalizador, pH-concentración inicial de 4-clorofenol y pH-tiempo.

Estos son los parámetros obtenidos por el modelo para alcanzar la mínima concentración teórica posible de 4-clorofenol. Se obtienen por medio de la optimización de la ecuación que modela la superficie de respuesta.

Tabla 4. ANOVA: Análisis de varianza para la concentración final de cromo hexavalente

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Media de cuadrados | Razón F | Valor P |
|--------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------|---------|
| A:pH | 474.63 | 1.00 | 474.63 | 15.66 | 0.00 |
| B: C. TiO ₂ | 12.95 | 1.00 | 12.95 | 0.43 | 0.53 |
| C:Tiempo | 0.38 | 1.00 | 0.38 | 0.01 | 0.91 |
| D: C ₁ 4-clorofenol | 2.93 | 1.00 | 2.93 | 0.10 | 0.76 |
| AA | 672.70 | 1.00 | 672.70 | 22.19 | 0.00 |
| AB | 21.03 | 1.00 | 21.03 | 0.69 | 0.42 |
| AC | 245.31 | 1.00 | 245.31 | 8.09 | 0.02 |
| AD | 34.52 | 1.00 | 34.52 | 1.14 | 0.31 |
| BC | 112.20 | 1.00 | 112.20 | 3.70 | 0.08 |
| BD | 220.06 | 1.00 | 220.06 | 7.26 | 0.02 |
| CC | 226.58 | 1.00 | 226.58 | 7.47 | 0.02 |
| CD | 335.92 | 1.00 | 335.92 | 11.08 | 0.01 |
| Error total | 303.12 | 10.00 | 30.31 | | |

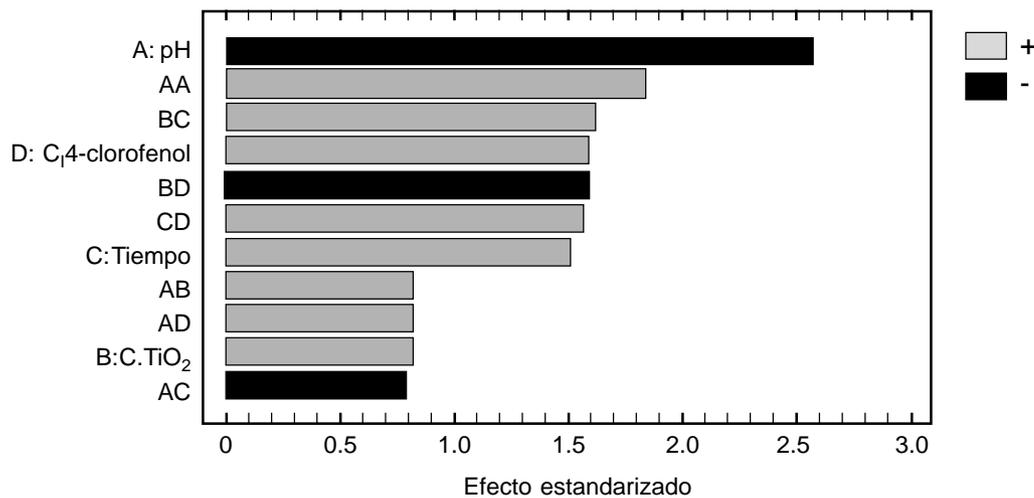
R²=87.85%**Figura 5.** Diagrama de Pareto para la concentración final de cromo hexavalente**Tabla 5.** Parámetros para una respuesta optimizada de la concentración final de cromo hexavalente

| Fuente de variación | Mínimo | Máximo | Óptimo |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|
| pH | 1.00 | 7.00 | 1.00 |
| C.TiO ₂ (g/L) | 0.20 | 1.00 | 0.20 |
| Tiempo (h) | 1.00 | 3.00 | 2.51 |
| C ₁ 4-clorofenol (ppm) | 50.00 | 100.00 | 99.99 |

Tabla 6. Análisis de varianza para la concentración final de 4-clorofenol

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Media de cuadrados | Razón F | Valor P |
|--------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------|---------|
| A: pH | 1301.52 | 1.00 | 1301.52 | 6.71 | 0.03 |
| B: C. TiO ₂ | 122.93 | 1.00 | 122.93 | 0.63 | 0.44 |
| C: Tiempo | 435.34 | 1.00 | 435.34 | 2.25 | 0.16 |
| D: C ₁ 4-clorofenol | 492.98 | 1.00 | 492.98 | 2.54 | 0.14 |
| AA | 660.98 | 1.00 | 660.98 | 3.41 | 0.09 |
| AB | 124.54 | 1.00 | 124.54 | 0.64 | 0.44 |
| AC | 121.52 | 1.00 | 121.52 | 0.63 | 0.45 |
| AD | 124.26 | 1.00 | 124.26 | 0.64 | 0.44 |
| BC | 510.08 | 1.00 | 510.08 | 2.63 | 0.13 |
| BD | 489.72 | 1.00 | 489.72 | 2.53 | 0.14 |
| CD | 478.64 | 1.00 | 478.64 | 2.47 | 0.14 |
| Error total | 2132.54 | 11.00 | 193.87 | | |

R²=70.20%

Figura 6. Diagrama de Pareto para la concentración final de 4-clorofenol

Adicionalmente se realizaron ensayos para la foto-oxidación del 4- clorofenol y la reducción del Cr (VI), cada uno evaluado individualmente, es decir sin que existe mezcla de los dos componentes. Los resultados se muestran en la tabla 7.

De acuerdo a los resultados reportados en la tabla 8, se observa que la foto-oxidación del sistema compuesto (4-clorofenol mezclado + Cr (VI)) es mucho mayor que en el sistema simple (4-Clorofenol), aunque para el cromo el cambio no es significativo.

Tabla 7. Parámetros para una respuesta optimizada de la concentración final de 4-clorofenol

| Fuente de variación | Mínimo | Máximo | Óptimo |
|---------------------------------|--------|--------|--------|
| pH | 1.00 | 7.00 | 5.22 |
| C.TiO ₂ (g/L) | 0.20 | 1.00 | 0.40 |
| Tiempo (h) | 1.00 | 3.00 | 1.44 |
| C ₄ -clorofenol(ppm) | 50.00 | 100.00 | 51.99 |

Tabla 8. Foto-oxidación del 4-Clorofenol y reducción del Cr (VI), evaluados individualmente y comparado con el sistema compuesto

| Medición | Sistema aislado | | Sistema compuesto | |
|----------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|
| | Cromo hexavalente | 4-clorofenol | Cromo hexavalente | 4-clorofenol |
| Inicial (ppm) | 72.60 | 49.51 | 70.30 | 47.24 |
| Final (ppm) | 3.50 | 24.50 | 1.90 | 2.41 |
| (%)Degradación | 95.18 | 50.52 | 97.30 | 94.90 |

Conclusiones

- La fotocatalisis de los contaminantes analizados se da con el equipo disponible y la técnica empleada.
- La fotocatalisis se da en la reducción de cromo hexavalente, dado que se alcanza una degradación hasta del 97.3%.
- La fotocatalisis se da en la oxidación del 4-clorofenol, dado que se alcanza una degradación hasta del 94.9%.
- La fotocatalisis se da en la degradación del sistema compuesto cromo hexavalente / 4-clorofenol, con más eficiencia que en los sistemas simple, al comparar los niveles de degradación alcanzados.
- El pH es el factor determinante sobre la concentración final de los contaminantes en ambos casos debido a:
 - Sensibilidad de las concentraciones finales de los contaminantes, es decir, que ante pequeñas modificaciones del pH, la concentración final de los contaminantes se afecta significativamente.
 - Carga superficial del catalizador, la cual para rangos de pH menores que 3, encuentra cargada positivamente, facilitando la absorción de los aniones dicromato.
 - Tamaño de partícula del catalizador, es pequeño para soluciones con pH distinto del punto de carga cero del catalizador, favoreciendo el área disponible para absorber los contaminantes.

- La reducción del cromo por medio de fotocátalisis heterogénea, se da debido al atrapamiento directo de electrones en la superficie del catalizador, dado que se obtienen niveles de degradación satisfactorios para restringidos rangos de pH, que coinciden con el pH en que el catalizador se encuentra cargado positivamente.
- Se hace necesario definir dos condiciones de operación óptimas, una de ellas que favorezca la reducción del cromo hexavalente y la otra, la degradación del 4-clorofenol, debido al antagonismo del efecto de las variables de entrada sobre la concentración final de cada uno de los contaminantes.

| Variable | Cromo hexavalente | 4-clorofenol |
|----------------------------------|-------------------|--------------|
| pH | 1.00 | 5.22 |
| C.TiO ₂ (g/L) | 0.20 | 0.40 |
| Tiempo (h) | 2.51 | 1.44 |
| C ₄ -clorofenol (ppm) | 100 | 52 |

- En el punto óptimo de operación del cromo hexavalente, se obtiene la máxima degradación para ambos contaminantes, por lo tanto, se recomienda operar bajo estas condiciones cuando se cuente con un sistema compuesto. De presentarse la necesidad de degradar sistemas aislados, se sugiere operar con las condiciones óptimas para cada contaminante. Aunque en el punto óptimo del cromo, la degradación de 4-clorofenol alcanzada es del 97.89%, se debe tener en cuenta que el tiempo del proceso es mayor y la concentración inicial de 4-clorofenol es diferente, por lo tanto, no son comparables estos resultados.
- Se puede pronosticar con más confianza el comportamiento de la concentración de cromo hexavalente, que el de la concentración de 4-clorofenol ante la modificación de las variables de entrada. Al observar el ajuste de los datos a la superficie de respuesta, se encuentra que la correlación para el comportamiento de la reducción del cromo hexavalente es mayor que para la oxidación del 4-clorofenol.
- Se presenta un sinergismo entre las variables de entrada analizadas, puesto que, a excepción del pH, las demás variables de entrada no ejercen un efecto significativo sobre la degradación de los contaminantes. Ésto se puede observar en el diagrama de Pareto.

Agradecimientos

Los autores le agradecen al Comité de Investigación de la Universidad EAFIT por el apoyo financiero para la realización de éste trabajo y al personal del Laboratorio de Ingeniería de Procesos.

Bibliografía

Alfano, Orlando M.; CABRERA, María I. y CASSANO, Alberto E. (1997). Photocatalytic reactions involving Hydroxyl radical attack. En: Journal of Catalysis. **Nº 172**. pp. 370-379.

ATSDR–ToxFAQs. Vermont, (2001). “Chromium”. <<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts7.html>>(Julio 6 de 2002).

ATSDR–ToxFAQs. Vermont,(1999). “CHLOROPHENOLS”. <<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts7.html>> (Julio 6, 2002).

Chemical Land21. Seoul, (2001). “Chlorophenol”. <<http://www.chemicalland21.com/arokorhi/specialtychem/finechem/CHLOROPHENOL.htm>>. (Septiembre 24, 2002)

Doménech, Xavier; JARDIM, Wilson F. y LITTER, Marta I. 1998. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Bueno Aires, CYTED. pp. 22.

Glaze, W.H. Environmental Science Technology. 1987. **Nº. 21**. pp. 224-230.

Gómez, L. et al. Foto-oxidación de vertidos químicos, 2000. En : Ingeniería Química. Vol 32, **Nº 371**.

HC-SC. Canadá, 1987. “Chlorophenols”. http://www.hcsc.gc.ca/ehp/ehd/catalogue/bch_pubs/dwgsup_doc/chlorop.pdf (Julio 6, 2002).

Hamza A. Impacts of Industrial and Small-Scale Manufacturing Wastes on Urban Environment in Developing Countries: Preparado para Urban Management Programme/UNCHS, Nairobi. 1991.

Khalil, L., W.E. Mourad, M.W. Rophael, Appl.Catal. 1998. B:Environ. **Nº 17**, 267.

Lin W.Y., C. Wei, K. Rajeshwar, J. Electrochem. Soc. 1993, **Nº 140**. 2477 p.

Márquez Lona, Héctor M y TISCAREÑO L, Fernando. 2000.La foto- oxidación en el tratamiento de aguas residuales. En : Ingeniería Química. **Nº 358**. pp. 22-27

Schrank S.G., H.J., José and R.F.P.M., Moreira. 2002. Simultaneous photocatalytic Cr (VI) reduction and dye oxidation in a TiO₂ slurry reactor. En : Journal of photochemistry and photobiology. A: Chemistry. **No. 147**. pp. 71-76.

YUE, Bin *et al.* 2002. Photocatalytic degradation of aqueous 4-chlorophenol by Silica-immobilized Polyoximetallates. En: Environmental science and technology. **No. 36**. pp. 1325-1329.